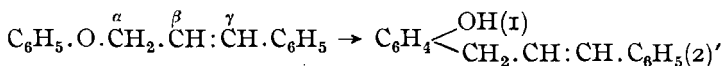


**372. L. Claisen und E. Tietze: Über den Mechanismus der Umlagerung der Phenol-allyläther. (2. Mitteilung).**

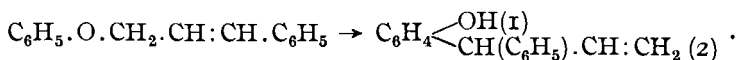
[Aus d. Chem. Laborat. von L. Claisen in Godesberg a. Rh.]

(Eingegangen am 7. September 1926.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand ist gezeigt worden, daß die Umlagerung des Phenol-cinnamyläthers unerwarteterweise nicht zu dem *o*-Cinnamyl-phenol (*o*-[ $\gamma$ -Phenyl-allyl]-phenol) führt:

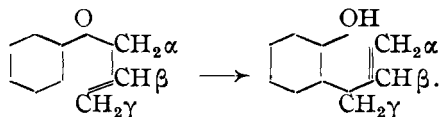


sondern das isomere *o*-[ $\alpha$ -Phenyl-allyl]-phenol ergibt:

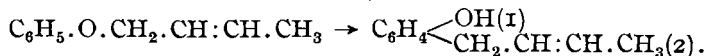


Der Cinnamyl-Rest tritt also, unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung, nicht mit dem  $\alpha$ -, sondern mit dem  $\gamma$ -Kohlenstoff-Atom in den Kern ein.

Damit ist — unseres Wissens zum erstenmal — ein Satz durchbrochen, der bis dahin allgemeine Geltung zu haben schien. Bisher galt es als ein durch vielfache Versuche immer wieder neu bestätigtes Gesetz, daß ein wanderndes Radikal sich stets mit derselben Valenz, also mit demselben Atom, womit es an die alte Stelle gebunden war, mit der neuen Stelle verkettet. Das trifft für die obige Umlagerung nicht zu. Es fragt sich, ob dies nur eine vereinzelte, in der besonderen Natur des Cinnamyls begründete Ausnahme ist, oder ob es bei der in Rede stehenden Umlagerung — beim Platzwechsel des Radikals in den Homologen und Analogen des Phenol-allyläthers (homolog und analog im Allyl) — häufiger oder sogar regelmäßig geschieht. Wenn letzteres der Fall wäre, würde man nicht umhin können, auch den Grundvorgang, d. h. die Umlagerung des Phenol-allyläthers selbst (wo ein direkter Beweis ja nicht beizubringen ist, weil beide Umlagerungsarten hier zu derselben Formel führen), in gleicher Weise aufzufassen, also anzunehmen, daß auch da der Eintritt des Restes in den Kern nicht mit dem  $\alpha$ -, sondern (unter Verschiebung der Doppelbindung) mit dem  $\gamma$ -Kohlenstoff-Atom erfolgt:



Es mußten also weitere Fälle der obigen Art untersucht werden, und als nächsten haben wir die Umlagerung des Phenol-crotyläthers,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , gewählt, die schon von v. Braun und Schirmacher<sup>2)</sup> ausgeführt und von ihnen in der der damaligen Anschauung entsprechenden Weise formuliert worden ist:



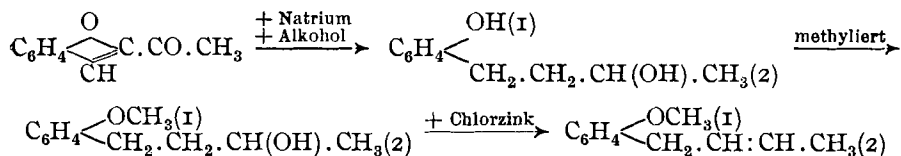
<sup>1)</sup> B. 58, 275 [1925]; vergl. auch die damit in Zusammenhang stehenden Mitteilungen von L. Claisen, Z. Ang. 36, 478 [1923] und A. 442, 210 [1925].

<sup>2)</sup> B. 56, 538 [1923].

Für die Genannten lag natürlich kein Grund vor, an eine andere Art des Platzwechsels zu denken; uns aber, die wir schon mit dem anomalen Verhalten des Phenol-cinnamyläthers bekannt waren, fielen beim Durchlesen der Abhandlung doch einige Punkte auf, die, wenn auch nur leise, auf die andere Möglichkeit hinzuweisen schienen. Zunächst ist der dort angegebene Siedepunkt-Anstieg bei der Umlagerung (etwa 18°) erheblich geringer als man ihn nach dem bedeutenden Siedepunkt-Unterschied zwischen Phenol-allyläther und Allyl-phenol (30°) erwarten sollte. Dann befremdet der Widerstand, den der Methyläther dieses „*o*-Butenyl-phenols“ der Verlagerung der Doppelbindung:

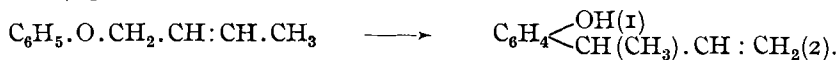


die bei dem Allyl-phenol-methyläther doch so leicht zu erzielen ist, entgegengesetzt; von dem Methyläther des isomeren Phenols,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , wäre das schon eher zu verstehen gewesen. Aber diese Zweifel mußten verstummen gegenüber einer bald nachher erschienenen Arbeit von Stoermer, Chydenius und Schinn<sup>3)</sup>, worin gezeigt war, daß man vom 2-Acetyl-cumaron aus über die folgenden Zwischenphasen:



zu einem „*o*-Methoxy-[[ $\beta$ -butenyl-benzol]]“ gelangen kann, das in seinen Eigenschaften — Siedepunkt, Dichte und Lichtbrechung (bei den letzteren erstreckt sich die Übereinstimmung bis auf die 4. Dezimale) — dem v. Braun-Schirmacherschen „*o*-Butenyl-phenol-methyläther“ völlig gleich ist.

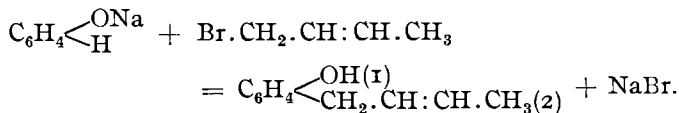
Dagegen läßt sich nichts einwenden, außer es könnte bei zwei Isomeren doch zufälligerweise einmal eine so völlige Gleichheit der Eigenschaften vorliegen, daß sie nicht voneinander zu unterscheiden sind. Aber ein Rest von Zweifel blieb doch, und so glaubten wir, bei der grundsätzlichen Wichtigkeit des Falles, uns nicht beruhigen zu dürfen, bis durch eine erneute und von anderen Gesichtspunkten ausgehende Untersuchung die v. Braun-Schirmachersche Formel entweder bestätigt oder widerlegt war. Das Ergebnis unserer Nachprüfung ist nun folgendes: Die Umlagerung des Phenol-crotyläthers erfolgt in genau derselben Weise wie die des Cinnamyläthers, auch das Crotyl tritt nicht mit dem  $\alpha$ -, sondern mit dem  $\gamma$ -Kohlenstoff-Atom in den Kern ein; es wird also — auch hier wieder unter Verschiebung der Doppelbindung — nicht *prim.*-Crotyl-phenol ([ $\gamma$ -Methyl-allyl]-phenol), sondern *sek.*-Crotyl-phenol ([ $\alpha$ -Methyl-allyl]-phenol) gebildet:



<sup>3)</sup> B. 57, 72 [1924]; das 2-Acetyl-cumaron ist dort, nach einer anderen Bezifferungsweise, als 1-Acetyl-Derivat bezeichnet.

Die scheinbare Bestätigung der v. Braun-Schirmacherschen Formel durch die Arbeit von Stoermer, Chydenius und Schinn ist darauf zurückzuführen, daß die Methyläther der beiden isomeren Phenole in ihren Eigenschaften in der Tat fast völlig gleich sind.

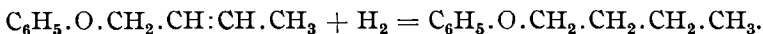
Der zu dieser Feststellung eingeschlagene Weg entspricht genau dem in der früheren Arbeit beschrittenen. Wie dort die Cinnamylierung, so kann auch die Crotylierung des Phenols auf zweierlei Art, auf direktem oder indirektem Wege, vorgenommen werden. Auf direktem Wege, indem man Natriumphenolat in benzolischer Suspension mit Crotylbromid behandelt, wobei infolge anomalen Metall-Austausches das Crotyl nicht an den Sauerstoff, sondern in den Kern, und zwar in die *ortho*-Stellung tritt. Die Umsetzung ist anomal in Bezug auf den Metall-Austausch, aber normal in Bezug auf das Crotyl, indem dieses unverändert, als primäres Crotyl, an den Kohlenstoff geht:



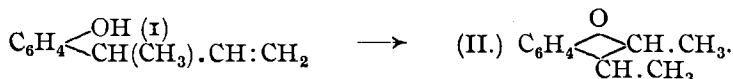
Das auf diese Weise gewonnene Phenol siedet bei 240°, sein Phenyl-carbaminat schmilzt bei 65–66°; durch Ringschluß kann es (dies der Beweis für die *ortho*-Stellung des Crotyls) leicht in 2-Methyl-chroman verwandelt werden:



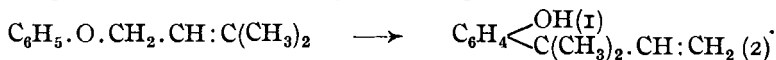
Nun der andere Weg, der indirekte, mit zunächstiger Umsetzung des Natriumphenolats mit Crotylbromid in alkoholischer oder acetonischer Lösung zu Phenol-crotyläther und nachfolgender Umlagerung des letzteren. Daß die erste dieser beiden Reaktionen normal verläuft — normal nicht nur in Bezug auf den Metall-Austausch, sondern auch in Bezug auf das Crotyl —, konnte leicht durch die Hydrierung des Äthers zu Phenol-*n*-butyläther nachgewiesen werden:



Verblieb also nur noch festzustellen, ob die zweite Reaktion, die Umlagerung des Äthers, normalerweise zu dem *prim.*-Crotyl-phenol oder anomal zu dem *sek.*-Crotyl-phenol führt, was sich ja ohne weiteres aus dem Vergleich dieses Umlagerungs-Phenols mit dem durch die direkte Crotylierung erhaltenen ergeben mußte. Der Versuch zeigte, daß die beiden Phenole verschieden sind, und zwar verschieden nach eben der Richtung, wie man sie hier erwarten sollte: das Umlagerungs-Phenol mit der verzweigten Seitenkette siedet bei 230°, also 10° niedriger als das andere mit der unverzweigten Kette; das Phenyl-carbaminat schmilzt bei 90°; durch Ringschluß (bei sukzessiver Behandlung mit Bromwasserstoff und Natronlauge) wird statt des in dem anderen Falle entstehenden 2-Methyl-chromans (Sdp. 220°) ein 2,3-Dimethyl-cumaran vom Sdp. 210° erhalten:



Damit ist gezeigt, daß die Umlagerung des Phenol-crotyläthers in der Tat in der von uns vermuteten Weise erfolgt<sup>4)</sup>. Dasselbe gilt für die Umlagerung des Phenol- $[\gamma,\gamma$ -dimethyl-allyl]-äthers, die nicht, wie man nach der früheren Ansicht erwarten sollte,  $[\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allyl]-phenol, sondern  $[\alpha,\alpha$ -Dimethyl-allyl]-phenol ergibt:

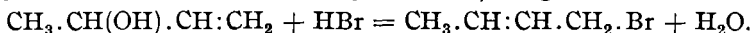


Über letzteres, wie über einige andere, noch in der Bearbeitung begriffene Fälle soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden. Von Interesse wird es auch sein, festzustellen, wie sich die Umlagerung dann gestaltet, wenn infolge der Besetzung der beiden *ortho*-Stellungen durch schon vorhandene Substituenten der wandernde Rest nur in die *para*-Stellung treten kann; möglich und aus verschiedenen Gründen sogar wahrscheinlicher ist, daß sie alsdann normal verläuft.

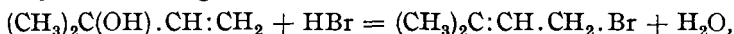
### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung von Crotylbromid.

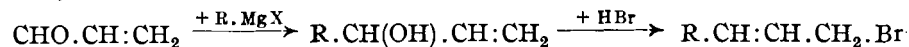
Wegen der nicht besonders günstigen Ausbeute an Crotylalkohol bei dem Verfahren von Charon<sup>5)</sup> (Reduktion von Crotonaldehyd mittels des Zink-Kupfer-Paares) und wegen der Befürchtung, der so erhaltene Alkohol könne mit Butylalkohol verunreinigt sein, haben wir das Bromid nicht aus Crotylalkohol, sondern aus dem isomeren sekundären Alkohol (Vinylmethyl-carbinol,  $\alpha$ -Methyl-allylalkohol) dargestellt:



Diese Umlagerung, entsprechend der von Claisen<sup>6)</sup> bei dem  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-allylalkohol festgestellten:



ist, wie sich bei der Durchsicht der Literatur ergab, schon von Baudrenghien<sup>7)</sup> studiert worden mit dem Ergebnis, daß die beiden Bromide, das primäre und das sekundäre, nebeneinander entstehen und durch Destillation nicht oder nur schwierig voneinander zu trennen sind. Durch passende Änderung der Bedingungen kann aber, wie wir fanden, die Reaktion leicht so geleitet werden, daß das sekundäre Bromid entweder überhaupt nicht auftritt oder sich rasch weiter in das primäre umwandelt, so daß man von vornherein ein einheitliches und konstant siedendes Produkt erhält. Entsprechendes gilt auch für die anderen Vinyl-alkyl-carbinole, die ja alle vom Acrolein aus leicht zugänglich sind. In der Reaktionsreihe:



hat man also einen Weg, um sowohl das Crotylbromid wie seine Homologen und Analogen bequem und in großer Reinheit darzustellen. Da die von

<sup>4)</sup> Auch das von v. Braun-Schirmachersche Crotyl- $\alpha$ -naphthol wird hier nach als  $[\alpha$ -Methyl-allyl]- $\alpha$ -naphthol,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{array} \right\rangle \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , anzusprechen sein.

<sup>5)</sup> A. ch. [7] 17, 217. Die neuerdings von Meerwein und Schmidt, A. 444, 221 [1925], beschriebene vorzügliche Methode zur Darstellung von Crotylalkohol aus Crotonaldehyd und Äthylalkohol bei Gegenwart eines Katalysators war zur Zeit unserer Versuche noch nicht bekannt.

<sup>6)</sup> J. pr. [2] 105, 65 [1922].

<sup>7)</sup> C. 1923, I 191, 1924, I 414.

uns befolgte Arbeitsweise das Endergebnis einer großen Anzahl von planmäßig variierten Versuchen ist, glauben wir sie (einschließlich der Darstellung des Carbinols) etwas ausführlicher hier mitteilen zu sollen.

Vinyl-methyl-carbinol: Unter den folgenden Bedingungen kann die Ausbeute leicht auf fast das Doppelte der von früheren Darstellern<sup>8)</sup> erhaltenen 30–50% gebracht werden. Statt des bis dahin benutzten Methyljodids wurde das billigere und, wie es scheint, noch besser wirkende Bromid angewandt. In einem mit Rührer und Quecksilber-Verschluß, Kühler und Gas-Einleitungsrohr versehenen Wittschen Kolben bringt man 48.8 g Magnesiumspäne, überschichtet mit 500 ccm absol. Äther, so daß das Einleitungsrohr unten eintaucht, und fügt ein Korn Jod und 1 g Methyljodid zu. Sobald die Reaktion einsetzt, beginnt man unter Rühren mit dem Einleiten von 200 g Methylbromid und regelt den Gasstrom so, daß der Äther ohne Kühlung und Erwärmung dauernd in lebhaftem Sieden bleibt. Das Magnesium geht fast ganz in Lösung; sobald nach beendetem Einleiten die Selbsterwärmung nachläßt, erwärmt man noch 1 Stde. im Wasserbade zum gelindem Sieden. Alsdann kühlt man das Wasserbad auf 30° ab und läßt innerhalb 1/2 Stde. zu der warmen Grignard-Lösung unter schnellstem Rühren die Lösung von 112 g Acrolein in 150 ccm trockenem Äther zutropfen, so daß die Mischung in lebhaftes Sieden gerät, und erhitzt schließlich noch 1/2 Stde. zum Sieden.

Das dünnflüssige Reaktionsprodukt gießt man in dünnem Strahl unter Rühren in ein Becherglas mit so viel Eis, daß die Mischung immer kalt bleibt, und neutralisiert die Emulsion vorsichtig mit verd. Essigsäure, wobei das basische Magnesiumsalz in Lösung geht und die fast farblose Äther-Schicht sich gut abtrennt. Die wäßrige Schicht wird mit Kochsalz gesättigt, der Äther abgehoben und die wäßrige Lösung noch 2-mal mit wenig Äther ausgeschüttelt; die vereinigten Äther-Lösungen werden über Kaliumcarbonat getrocknet. Der Äther wird mit einer Kolonne aus dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand aus dem Ölbad sorgfältig fraktioniert: 105 g (73% d. Th.) vom Sdp. 95–100°, fast alles bei 96–98°. Das Carbinol ist im Gegensatz zum Vinyl-äthyl-carbinol, das beim Sieden schon merklich Wasser abspaltet, ganz unzersetzt destillierbar. Mit starken wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren ist es klar mischbar.

Zugabe der Acrolein-Lösung zum Grignard-Reagens unter Eiskühlung verschlechtert die Ausbeute, Zufließenlassen der Grignard-Lösung zur Acrolein-Lösung läßt sie auf 10–15% sinken.

Crotylbromid: 216 g Vinyl-methyl-carbinol werden kalt mit 1 l 45-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Die anfangs klare Lösung trübt sich nach kurzer Zeit; es scheidet sich Öl aus, zunächst als obere Schicht, die schließlich untersinkt. Man läßt einen Tag lang unter häufigem Schütteln bei Zimmer-Temperatur stehen, versetzt mit 1 l kaltem Wasser, trennt das Bromid ab, trocknet über Chlorcalcium und destilliert 2-mal aus dem Ölbad (das Bromid siedet im Gegensatz zu dem homologen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{Br}$  völlig unzersetzt). Die erste Destillation gab 346 g vom Sdp. 102–111°, die zweite 336 g (83% d. Th.) vom Sdp. 103–106°.

<sup>8)</sup> Wohl und Losanitsch, B. 41, 3621 [1909]; Baudrenghien, a. a. O.; Delaby, C. 1923, III 114.

Bei der Hydrolyse gibt das Bromid<sup>9)</sup> ausschließlich Crotylalkohol und nichts von dem Vinyl-methyl-carbinol: aus 13.5 g erhielt man durch 1½-stdg. Kochen mit der 10-fachen Menge 10-proz. Soda-Lösung 5 g (70%) reinen Crotylalkohols vom Sdp. 118–121°. Von dem sekundären Carbinol aus hat man also die folgende Reaktionsreihe:

$\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}:\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{HBr}} \text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{Br} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{OH}$ ,  
während bei dem tertiären Vinyl-dimethyl-carbinol (Isoprenalkohol) die Hydrolyse des daraus entstehenden primären Bromids wieder zu dem tertiären Alkohol zurückführt<sup>10)</sup>:

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}:\text{CH}_2 \xrightarrow{+\text{HBr}} (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{Br} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}:\text{CH}_2$ .

#### Crotyl-Derivate des Phenols.

Crotylbromid wirkt schon auf freies Phenol allmählich ein. Die Temperatur steigt von 16° auf etwa 20° und hält sich ziemlich lange auf dieser Höhe, während gleichzeitig Bromwasserstoff abraucht. Auf nachherigen Zusatz von Natronlauge und Erwärmen tritt milchige Trübung ein, und man bemerkt den Geruch nach Chroman oder Cumaran. Der Verlauf dieser Reaktion, offenbar einer direkten Kohlenstoff-Kondensation, bleibt noch festzustellen<sup>11)</sup>.

1. Indirekte Crotylierung des Phenols (über den Phenol-crotyläther) zu *sek.*-Crotyl-phenol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}).\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}:\text{CH}_2$ .

Phenol-crotyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$ : Phenol, in der 1½–2-fachen Menge Aceton gelöst, wurde mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat, dann unter Eiskühlung mit dem Crotylbromid versetzt und die Mischung unter öfterem Umschütteln 12 Stdn. stehen gelassen. Der Umsatz ist dann schon weitgehend erfolgt. Um ihn zu beenden, wurde noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und hierauf in der gewöhnlichen Weise aufgearbeitet, unter Beseitigung von etwas gleichzeitig entstandenem Crotyl-phenol durch häufiges Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verd. Natronlauge. Das Produkt (73% d. Th.) siedete ohne Vor- und mit nur geringem Nachlauf bei 97.5–99°, fast alles bei 98–98.5° (14 mm).

0.2111 g Sbst.: 0.6260 g  $\text{CO}_2$ , 0.1580 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ . Ber. C 81.03, H 8.17. Gef. C 80.87, H 8.40.

Farbloses Öl von angenehmem Geruch, das beim Kochen über freier Flamme kein Butadien abspaltet, während der ein Methyl mehr enthaltende Phenol- $[\gamma,\gamma$ -dimethyl-allyl]-äther unter diesen Bedingungen rasch und vollständig in Phenol und Isopren zerfällt:



Durch Hydrierung mit katalytisch angeregtem Wasserstoff wird der Äther rasch in Phenol-*n*-butyläther (Sdp. 211°), identisch mit dem aus Natriumphenolat und *n*-Butyljodid<sup>12)</sup> dargestellten, verwandelt.

<sup>9)</sup> Über das entsprechende Verhalten des Chlorids vergl. Baudrenghien, a. a. O.

<sup>10)</sup> Claisen, J. pr. [2] 105, 78 [1922].

<sup>11)</sup> vergl. hierzu das ähnliche Verhalten des  $\alpha,\gamma$ -Dimethyl-allylbromids, Claisen, A. 442, 226, Fußnote [1925]. Auch die Cinnamylhalogenide wirken auf freies Phenol unter Erwärnung und lebhafter Halogenwasserstoff-Entwicklung ein.

<sup>12)</sup> Pinette, A. 243, 32, 36 [1888].

Umlagerung des Crotyläthers durch Erhitzen für sich (ohne Lösungsmittel): Der Äther wurde 1 Stde. auf 200° und 2 Stdn. auf 210° im Ölbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt roch beträchtlich nach Cumarin. Von diesem durch Lösen in Natronlauge und Ausschütteln mit Benzin befreit, siedete das wieder abgeschiedene Phenol nach 2-maligem Destillieren nicht besonders scharf bei 110–115° (14 mm). Da auch die Ausbeute zu wünschen übrig ließ (nur 40%), wendet man besser das folgende Verfahren an, die

Umlagerung des Äthers durch Kochen mit Diäthyl-anilin.

14.8 g des Crotyläthers werden in 60 g *N*-Diäthyl-anilin gelöst und 4 Stdn. im Ölbad gekocht. Das ziemlich hell gebliebene Reaktionsprodukt versetzt man mit 60 ccm Benzin und entfernt die Base durch 3-maliges Ausschütteln mit Salzsäure. Es bilden sich dann 3 Schichten, deren mittlere das entstandene Phenol enthält. Nach Ablassen der Salzsäure wird es durch 2-maliges Ausschütteln mit 2-proz. Natronlauge extrahiert. Man filtriert die alkalische Lösung über etwas Kohle, setzt das Phenol wieder in Freiheit und trocknet die ätherische Lösung über Natriumsulfat. Zur Reinigung genügt 1-malige Vakuum-Destillation: 12.6 g (85%) gingen konstant bei 111–112° (14 mm) über.

2.611 mg Subst.: 7.742 mg CO<sub>2</sub>, 1.95 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.03, H 8.17. Gef. C 80.87, H 8.36.

*o*-[ $\alpha$ -Methyl-allyl]-phenol ist ein dickliches, schwach guajacol-artig riechendes Öl, leicht und klar löslich in verd. Natronlauge, vom scharfen Sdp. 229–230° (762 mm). Bei längerem Kochen mit eisessigsäurem Mercuriacetat scheidet es nichts ab.

Phenyl-carbaminat: Das in wenig Benzin gelöste und mit Phenyl-isocyanat und einem Körnchen Kaliumcarbonat versetzte Phenol erstarrte nach 1/4-stdg. Schütteln bei 50° zu einer weißen Masse, die, aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert (lange, dünne Prismen), scharf bei 89.5–90.5° schmolz.

3.19 mg Subst.: 0.158 ccm N (17°, 726 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. N 5.24. Gef. N 5.57.

### 2.3-Dimethyl-cumarin (II).

Das *o*-[ $\alpha$ -Methyl-allyl]-phenol wurde in der 4-fachen Menge Eisessig gelöst und mit der 2-fachen Menge 45-proz. wäßriger Bromwasserstoffsäure versetzt. Beim Kochen trat bald Trübung und Abscheidung einer oberen Ölschicht ein. Nach 1-stdg. Sieden gab man Wasser zu, nahm mit Äther auf und schüttelte längere Zeit mit Natronlauge. Das Cumarin, ein farbloses Öl von angenehmem Geruch, siedete bei 209–210°. Ausbeute 73%.

3.378 mg Subst.: 10.05 mg CO<sub>2</sub>, 2.51 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.03, H 8.17. Gef. C 81.16, H 8.31.

Der verhältnismäßig niedrige Siedepunkt (10° niedriger als der des Chromans aus dem *prim.*-Crotyl-phenol) läßt keinen Zweifel, daß die Verbindung der Cumarin-, und nicht der Chroman-Reihe angehört.

### 2. Direkte Crotylierung des Phenols zu *prim.*-Crotyl-phenol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH).CH<sub>2</sub>.CH:CH.CH<sub>3</sub>.

37.6 g Phenol, gelöst in 200 ccm Benzol, werden durch Erwärmen mit 9.2 g Natriumdraht in Natrium-phenolat verwandelt. Dem steifen Brei gibt man unter Eiskühlung und gutem Umrühren 54 g Crotylbromid, gelöst in 50 ccm Benzol, allmählich zu. Einen Tag lang läßt man unter

fortgesetztem Rühren stehen, wobei der Brei dünnflüssig wird, aber völlig farblos bleibt. Dann erhitzt man 7 Stdn. im Ölbad zum Sieden. Zur Vermeidung lästiger Emulsionen, die bei der Extraktion des Phenols leicht auftreten, wird nach dem Erkalten Wasser zugesetzt bis zur Lösung des Bromkaliums; die Benzol-Schicht abgetrennt und das Benzol unter vermindertem Druck aus dem Wasserbad abgetrieben. Den Rückstand versetzt man mit 50 ccm Benzin, schüttelt 4-mal mit 5-proz. Natronlauge aus, scheidet das Phenol wieder ab und destilliert, wobei nach einem Vorlauf von 8 g gewöhnlichen Phenols die Hauptmenge (28 g = 48%) bei 115–122° (13 mm) übergeht. Bei nochmaliger Destillation stellt sich der Siedepunkt scharf auf 117.5–118.5° ein.

4.003 mg Sbst.: 11.845 mg CO<sub>2</sub>, 3.02 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.03, H 8.17. Gef. C 80.72, H 8.44.

*prim.* Crotyl-phenol ist ein farbloses, bei –20° nicht erstarrendes Öl von Glykol-Konsistenz und schwachem, aber anhaftendem Geruch. Unter gewöhnlichem Druck siedet es völlig unzersetzt (ohne Chroman-Bildung) bei 239.5–240.5°, also 10° höher als das Isomere. In verd. Natronlauge ist es ohne Trübung löslich; in eisessigsaurer Lösung mit Mercuriacetat gekocht, scheidet es nichts ab.

Das Phenyl-carbaminat, viel schwerer entstehend als das des anderen Phenols, konnte erst durch mehrtägiges Erhitzen mit Phenyl-isocyanat (in etwas Benzin) und einer Spur Kaliumcarbonat im Rohr auf 100° erhalten werden. Nach teilweisem Abdunsten des Benzins kam es als dickes Öl heraus, das erst bei längerem Reiben mit dem Glasstab erstarrte. In wenig 90-proz. Methylalkohol gelöst, erschien es beim Abkühlen auf 0° in feinen Nadeln vom Schmp. 65–66°. Die Mischprobe mit dem anderen Phenyl-carbaminat ergab eine Depression auf 50–56°.

3.246 mg Sbst.: 0.155 ccm N (16°, 726 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 5.24. Gef. N 5.39.

Methyläther, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH:CH.CH<sub>3</sub>: Durch 2-tägiges Erhitzen des Phenols (in Aceton) mit Methyljodid und Kaliumcarbonat im Rohr auf 100°. Farbloses Öl vom Sdp. 111–112° (17 mm). Dichte (<sup>19</sup>/<sub>4</sub>) = 0.965, Lichtbrechung n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1.526; in beidem also fast übereinstimmend mit dem von v. Braun und Schirmacher dargestellten Methyläther des anderen Phenols.

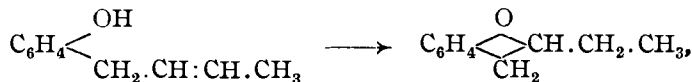
### 2-Methyl-chroman (I).

Es wurde genau so verfahren wie bei der Cumaranisierung des isomeren Phenols. Die Öl-Abscheidung trat etwas langsamer (erst nach 7 Min., in dem anderen Falle schon nach 1/2 Min.) ein. Das Chroman (8 g aus 12 g Phenol) siedete bei 219.5–221° (767 mm) und stellte ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von angenehmem Pfefferminz-Geruch dar.

3.305 mg Sbst.: 9.825 mg CO<sub>2</sub>, 2.53 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.03, H 8.17. Gef. C 81.10, H 8.37.

Für ein auf andere Weise dargestelltes 2-Methyl-chroman geben Stoermer und Schaeffer<sup>13)</sup> den etwas höheren und wohl richtigeren Sdp. 223° an; wahrscheinlich war in unserem Falle der Siedepunkt durch eine kleine Menge nebenbei entstandenen 1-Äthyl-cumarans,



etwas herabgedrückt.

<sup>13)</sup> B. 36, 2864, 2872 [1903].