

Kochen mit Eisessig schied sich metallisches Quecksilber ab, eine Erscheinung, die in der gleichen Weise beim Kochen von einfachen Zuckern mit Quecksilberacetat und Essigsäure eintritt. Es kann daher hieraus kein Hinweis auf das Vorhandensein von doppelten Bindungen entnommen werden. Wohl aber kann man den Schluß ziehen, daß in den Lösungen bereits weitgehend abgebaute Kohlehydrate vorhanden sind.

381. Otto Mumm und Friedrich Möller: Versuche zur Theorie der Allyl-Umlagerung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

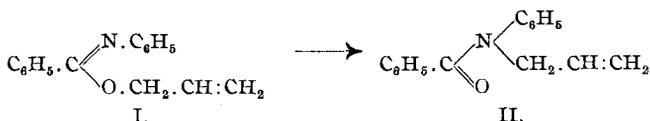
(Eingegangen am 7. Oktober 1937.)

Allyläther von Phenolen und Enolen lassen sich, wie I. Claisen und seine Mitarbeiter¹⁾ gefunden haben, bekanntlich leicht in die entsprechenden *C*-Allyl-Verbindungen umlagern. So wandelt sich Phenol-allyläther in *o*-Allylphenol um,



und Acetessigester-allyläther liefert entsprechend den *C*-Allyl-acetessigester. Besonders zur Darstellung allylierter Phenole hat diese schöne Synthese sich sehr bewährt.

Um in den Chemismus der Allyl-Umlagerung tiefer einzudringen, schien uns jedoch die Umlagerung eines am Sauerstoff allylierten Säureamides in die entsprechende Verbindung mit Allyl am Stickstoff, z. B. von *N*-Phenylbenzimidino-allyläther (I) in Benz-phenyl-allyl-amid (II) besser geeignet, weil hier wirklich nur der Allyl-Rest wandert und nicht, wie in den anderen Fällen, gleichzeitig auch noch ein Wasserstoffatom.



Derartige Stoffe waren zwar bisher noch nicht dargestellt worden, aber an entsprechenden Verbindungen mit anderen Kohlenwasserstoffresten oder Säureradikalen am Sauerstoff hatte man diese Umlagerung eingehend studiert²⁾, und es unterlag deshalb kaum einem Zweifel, daß sich auch die gewünschte Reaktion würde realisieren lassen.

Tatsächlich ließ sich der *N*-Phenyl-benz-imino-allyläther (I) aus Benzanilid-imidchlorid und Na-allylat ohne Schwierigkeit gewinnen und ver-

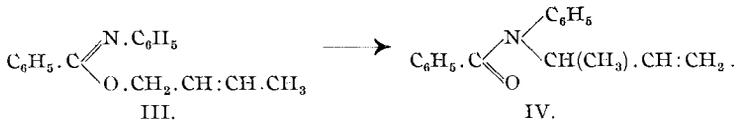
¹⁾ Claisen, B. **45**, 3157 [1912]; Claisen u. Eisleb, A. **401**, 21 [1913]; Claisen, A. **418**, 69 [1919]; Claisen u. Tietze, B. **58**, 275 [1925]; Claisen, A. **442**, 210 [1925]; Claisen u. Tietze, B. **59**, 2344 [1926].

²⁾ vergl. z. B. W. Wislicenus u. M. Goldschmidt, B. **33**, 1467 [1900]; H. L. Wheeler u. Mitarb., Amer. chem. Journ. **18**, 355, 540 [1896]; **30**, 24 [1903]; Mumm, Hesse u. Volquartz, B. **48**, 379 [1915]; A. W. Chapman, Journ. chem. Soc. London **127**, 1992 [1925]; **1927**, 1743.

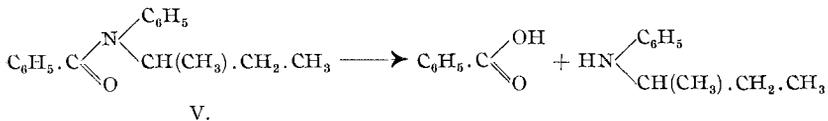
hältnismäßig leicht, nämlich schon durch $2\frac{1}{2}$ - bis 3-stdg. Erhitzen auf nur 210—215°, quantitativ in Benz-phenyl-allyl-amid (II) umlagern. Die Umlagerung des entsprechenden Phenyläthers erfordert, wie vergleichsweise angeführt sei, sehr viel höhere Temperaturen.

Auf die für den Chemismus der Umlagerung wichtige Frage, ob der Allylrest vor der Umlagerung mit dem gleichen Kohlenstoffatom an Sauerstoff gebunden ist, wie später an Stickstoff, oder ob, ähnlich wie Claisen und Tietze bei Allyl-phenolen beobachtet hatten, nach der Wanderung das andere endständige Kohlenstoffatom die Bindung vermittelt, gab das untersuchte Beispiel keine Antwort. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten ließ sich dagegen leicht entscheiden, wenn man in den Allylrest an passender Stelle einen Substituenten einführte, wie Claisen und Tietze es auch getan hatten.

Wir haben deshalb auch den *N*-Phenyl-benzimino-crotyläther (III) hergestellt und ihn durch Erhitzen auf 210—215° in sein Isomeres übergeführt. Dabei zeigte sich, daß die Umlagerung noch bedeutend rascher als bei der einfachen Allylverbindung verlief, denn schon nach $\frac{1}{2}$ Stde. war sie vollständig. Das Umlagerungsprodukt erwies sich als Benz-phenyl- $[\alpha$ -methylallyl]-amid (IV). Der Crotylrest, der mit seinem Kohlenstoffatom 1 an den Sauerstoff gebunden war, sitzt also nach der Wanderung mit dem Kohlenstoffatom 3 am Stickstoff:



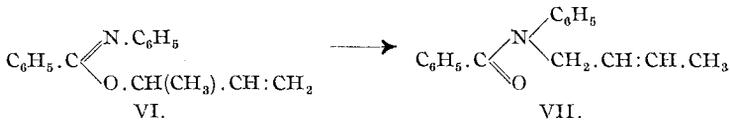
Der Konstitutionsbeweis wurde erbracht durch Hydrierung des Umlagerungsproduktes und Verseifung des Hydrierungsproduktes (V) zu Benzoesäure und *sek.* Butyl-anilin, dessen *p*-Toluolsulfo-Verbindung sich mit der auf anderem Wege als Vergleichsprodukt dargestellten als identisch erwies.



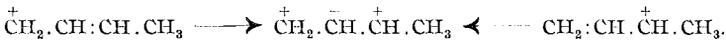
Daß der wandernde Rest nach der Umlagerung durch ein anderes Kohlenstoffatom gebunden war als vorher, war nach diesem einen Befunde aber vielleicht nur eine Ausnahme, etwa bedingt durch die besondere Natur des Crotylradikals. Ein zwingender Beweis dafür, daß es sich hier um eine Erscheinung handelt, die bei Allyl-Umlagerungen dieser Art regelmäßig eintritt, war auch für die Phenol-allyläther bisher nicht erbracht worden. Wenn jedoch bei ein und demselben Reste, einerlei mit welchem der beiden in Frage kommenden Kohlenstoffatome er an Sauerstoff gebunden ist, nach der Umlagerung stets das andere Kohlenstoffatom die Bindung vermittelt, so kann von einem bloßen Zufall nicht mehr die Rede sein.

Diese Bedingung ist tatsächlich erfüllt, wie sich zeigte, als wir im Anschluß an die eben geschilderte Umlagerung den gleichen Vorgang auch an

dem mit dem *N*-Phenyl-benzimino-crotyläther (III) isomeren, aus Benz-anilid-imidchlorid und Methyl-vinyl-carbinol-natrium leicht zu erhaltenden *N*-Phenyl-benzimino- $[\alpha$ -methyl-allyl]-äther (VI) studierten. Die Umlagerung vollzog sich hier bei 215° bereits innerhalb von 15 Min., und das Reaktionsprodukt wurde durch Hydrierung und Verseifung des Hydrierungsproduktes zu Benzoesäure und *norm.* Butyl-anilin als Benz-phenyl-crotyl-amid (VII) erkannt. Es erfolgte also auch hier wieder ein Umklappen der Allylgruppe.



Diese Versuchsergebnisse liefern zunächst den Beweis dafür, daß als Zwischenstufe der Umlagerung eine Spaltung in Radikale bzw. Ionen, wie man sie sonst häufig annehmen muß, hier bestimmt nicht in Betracht kommt. Der wandernde Rest hätte doch in beiden Versuchsreihen die gleiche Summenformel C_4H_7 . Ein Unterschied bestände nur insofern, als die freie Valenz oder, wenn die Abspaltung als Ion erfolgte, die positive Ladung zunächst an verschiedenen C-Atomen auftreten würde. Durch eine valenzchemische Verschiebung im Sinne von Ch. Prévost³⁾ oder von Burton u. Ingold⁴⁾ (Anionotropie) würden ohne Zweifel dann aber sofort beide Radikale bzw. Ionen identisch werden, z. B.:



Da das andere Spaltstück beide Male dasselbe wäre, hätte dies zur Folge, daß beide Versuchsreihen zu demselben Endprodukte führen müßten, was aber nicht zutrifft.

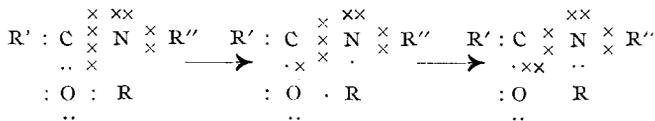
Zu derselben Überzeugung war man auch schon bei dem Studium der Umlagerung von am Sauerstoff mit Säureresten oder mit gesättigten Kohlenwasserstoffresten substituierten Säureamiden gelangt. Besonders klar wird die Annahme freier Radikale durch einen Versuch Chapmans⁵⁾ widerlegt. Er fand, als er ein molekulares Gemisch von *N*-Phenyl-benzimino-phenyläther und *N*-Tolyl-benzimino-tolyläther durch Erhitzen umlagerte, keine Spur von Benz-phenyl-tolyl-amid, das sich hätte bilden müssen, falls eine Radikalspaltung eingetreten wäre, sondern nur die beiden symmetrischen Amide.

Mumm, Hesse und Volquartz⁶⁾ hatten deshalb schon vermutet, daß dem eigentlichen Platzwechsel ein Hinübergreifen der Partialvalenz des am Sauerstoff sitzenden C-Atomes zum Stickstoffatom vorausgeht, und Chapman formuliert den Vorgang auf elektronentheoretischer Grundlage ähnlich, indem er die wandernde Gruppe ihre beiden Kovalenzelektronen, durch die sie an das Sauerstoffatom gebunden ist, an das Stickstoffatom übertragen läßt:

³⁾ z. B. Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 1283 [1927].

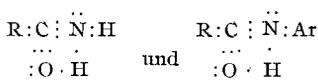
⁴⁾ z. B. Journ. chem. Soc. London **1928**, 904.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1992 [1925]; **1927**, 1743. ⁶⁾ B. **48**, 384 [1915].



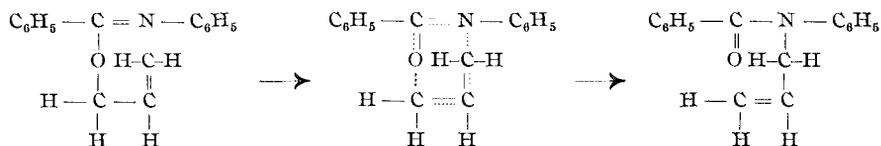
(× stellt ein ursprünglich zum N-Oktett und · ein zum O-Oktett gehöriges Elektron dar).

Die Annahme des Übergangszustandes⁷⁾ erscheint durchaus berechtigt, denn er entspricht den von M. u. R. Freymann⁸⁾ auf Grund von infraroten Absorptionsspektren für die Amide und Anilide angegebenen Elektronenschemas

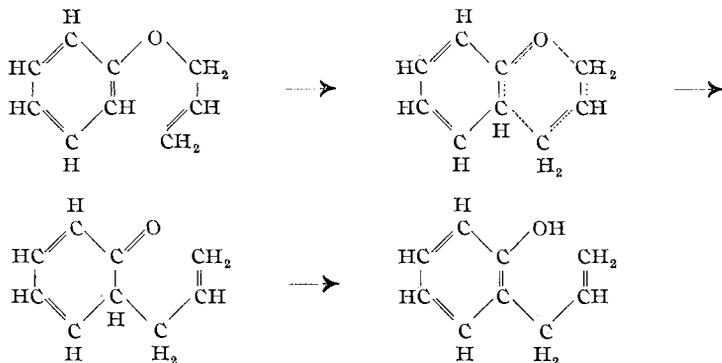


die allerdings nicht statisch aufzufassen sind, sondern noch einer dynamischen Auslegung bedürfen.

Überträgt man diese Auffassungen ohne weiteres auf die in dieser Arbeit behandelte Allyl-Umlagerung, so kommt nicht zum Ausdruck die verhältnismäßig große Leichtigkeit, mit der sich die Imino-allyläther umlagern, die aber sofort verständlich wird, wenn man annimmt, daß die Verschiebung der Elektronen durch die Allyl-Kette hindurch erfolgt; denn dann entsteht als Zwischenstufe ein Sechsring-Gebilde. Folgende Formelbilder, in denen eine zweielektronige Bindung durch einen ausgezogenen Valenzstrich und eine einelektronige Bindung durch eine punktierte Linie dargestellt sind, veranschaulichen den Vorgang:



Für die Umlagerung eines Phenol-allyläthers ergibt sich demnach die Reaktionsfolge:



⁷⁾ Über die Einelektronbindung vergl. z. B. auch Hunter, C. 1933 I, 889.

⁸⁾ C. 1937 II, 366.

Sie ist zugleich der elektronentheoretische Ausdruck für die Anschauung, die sich Claisen und Tietze⁹⁾ über den Chemismus dieser Reaktion gebildet hatten. Für das Auftreten der ketoiden Zwischenform spricht, worauf ebenfalls Claisen¹⁰⁾ schon hingewiesen hat, daß der Allylrest eine in *o*-Stellung befindliche Carboxylgruppe unter Abspaltung von Kohlendioxyd auffallend leicht zu verdrängen vermag. Es handelt sich hier doch um den bekannten Zerfall einer β -Ketosäure.

Der einzige Unterschied zwischen der Umlagerung eines Phenol-allyläthers und eines Imino-allyläthers besteht also darin, daß bei jenem die Reaktion mit dem Platzwechsel der Allylgruppe, die in beiden Fällen intramolekular verläuft, noch nicht beendet ist, sondern im Anschluß daran noch eine Enolisierung erfolgt, indem ein Wasserstoffatom — und zwar jetzt sehr wahrscheinlich als Wasserstoff-Ion — seinen Platz tauscht.

Wenn, wie in den angeführten Beispielen, eine intermediäre Ringbildung eintreten kann, ist der wandernde Allylrest nach der Umlagerung also durch ein anderes C-Atom gebunden als vorher. Bei Phenol-allyläthern ist diese Voraussetzung immer dann erfüllt, wenn wenigstens eine der beiden *ortho*-Stellungen unbesetzt ist, weil nach den Erfahrungen Claisens der wandernde Rest diese Stelle bevorzugt. Sind dagegen beide *ortho*-Stellungen besetzt, so erfolgt die Umlagerung in das entsprechende *p*-Allyl-phenol. In diesem Falle ist aber ein Ring als Zwischenstufe kaum möglich, weshalb wahrscheinlich mit einer intermediären Spaltung in Radikale oder Ionen zu rechnen ist. Die Frage, ob unter diesen Umständen auch ein „Umklappen“ des Allylrestes erfolgt, harrte noch der experimentellen Prüfung, obgleich Claisen und Tietze¹¹⁾ am Schluß ihrer letzten Arbeit über diesen Gegenstand bereits schrieben: „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 wahrscheinlich ist, daß sie alsdann normal verläuft.“

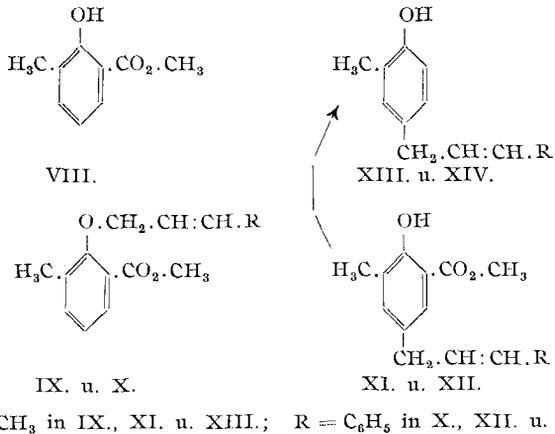
Wir haben diese Lücke jetzt ausgefüllt. Als zweifach *ortho*-substituiertes Phenol wurde der leicht zugängliche *o*-Kresotinsäure-methylester (VIII) gewählt. Er diente zur Herstellung des Crotyl- (IX) und des Cinnamyläthers (X), die aus ihm in methylalkoholischer Lösung durch Einwirkung von Crotyl- bzw. Cinnamyl-bromid in Gegenwart von Natriummethylat glatt entstanden. Beide Äther lagern sich beim Kochen in Diäthylanilin unter Wanderung des Homo-allyl-Restes in die *para*-Stellung in die isomeren Phenole, den *p*-Crotyl-*o*-kresotinsäure-methylester (XI) bzw. den *p*-Cinnamyl-*o*-kresotinsäure-methylester (XII) um. Die nach der Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge daraus erhaltenen freien Phenol-carbonsäuren verlieren beim Erhitzen mit Dimethylanilin leicht Kohlendioxyd unter Bildung von 2-Methyl-4-crotyl-phenol (XIII) bzw. 2-Methyl-4-cinnamyl-phenol (XIV).

Nachdem die Hydroxylgruppe durch Einführung des Essigsäure-Restes mit Hilfe von Chloressigsäure geschützt worden war, wurden die so entstandenen Phenoxy-essigsäuren XV u. XVI in verdünnter aceton-wäßriger Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert. Stoff XI lieferte dabei unter

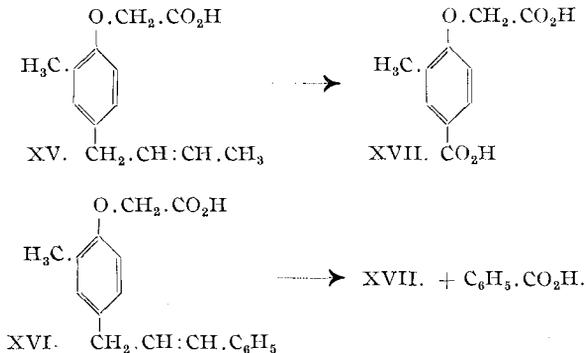
⁹⁾ B. 58, 278 [1925].

¹⁰⁾ A. 418, 74 [1918].

¹¹⁾ B. 59, 2347 [1926].



Aboxydation der Seitenkette eine Säure C₁₀H₁₀O₅, der die Konstitution XVII einer [2-Methyl-4-carboxy-phenoxy]-essigsäure zukommen muß. Bei der unter denselben Bedingungen durchgeführten Oxydation von Stoff XVI konnte neben der gleichen Säure (XVII) die berechnete Menge Benzoesäure isoliert werden:



Dieses Ergebnis liefert, soweit die Cinnamyl-Verbindung in Betracht kommt, den sicheren Beweis dafür, daß die Umlagerung „normal“ verlaufen ist, d. h. daß der Cinnamyl-Rest nach der Wanderung in die *para*-Stellung mit dem gleichen C-Atom an den Kern getreten ist, mit dem er vorher an Sauerstoff gebunden war. Für die Crotyl-Verbindung macht es einen analogen Verlauf der Reaktion sehr wahrscheinlich. Es gibt somit der schon von Claisen und Tietze ausgesprochenen Vermutung recht.

Ob die Umlagerung in die *para*-Stellung regelmäßig so verläuft, läßt sich nach diesem Befund aber noch nicht sagen. Die Entscheidung wäre wohl am einfachsten in ähnlicher Weise herbeizuführen, wie es in der Reihe der Imino-allyläther von uns geschehen ist, nämlich durch das Studium der Umlagerung zweier isomerer Phenoläther, von denen der eine denselben Homo-allyl-Rest mit dem C-Atom 1, der andere mit dem C-Atom 3 an Sauerstoff gebunden enthält. Erst wenn sich zeigt, daß nach der Umlagerung

in beiden Fällen dieselben C-Atome wie vorher die Bindung vermitteln, ist der „normale“ Verlauf ganz sichergestellt.

In der Phenyl-allyl-Reihe ließ sich dieser Versuch leider nicht durchführen, weil das als Ausgangsmaterial erforderliche, dem Cinnamylbromid isomere Vinyl-phenyl-brom-methan nicht zugänglich ist. Bei anderen homologen Allylverbindungen liegen die Verhältnisse aber günstiger, so daß wir hoffen, die noch offene Frage auf dem angedeuteten Wege bald beantworten zu können.

Beschreibung der Versuche.

1) *N*-Phenyl-benzimino-allyläther (I).

2.6 g Natrium wurden unter siedendem Xylol geschmolzen und durch kräftiges Schütteln bis zum Erkalten fein zerteilt. Nachdem das Xylol durch Benzol ersetzt worden war, ließ man zu der Suspension von Natriumstaub eine Lösung von 9 g Allylalkohol (Überschuß) in 10 ccm Benzol zutropfen und erwärmte darauf noch etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen versetzte man die gebildete Benzol-Suspension von 9 g Natriumallylat (etwa 10% Überschuß) allmählich mit einer Lösung von 21.5 g Benzanilid-imidchlorid¹²⁾ in 20 ccm Benzol, wobei die Reaktion unter starker Erwärmung und Abscheidung von Natriumchlorid eintrat. Nach anschließendem etwa 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Benzollösung mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Verdampfen des Benzols verbliebene Öl destillierte bei 178.5—181°/14 mm unter Hinterlassung eines im wesentlichen aus Benzanilid bestehenden Rückstandes. Die Ausbeute an *N*-Phenyl-benzimino-allyläther (hellgelbes Öl) betrug 15 g (etwa 65% d. Th.).

4.322 mg Sbst.: 12.795 mg CO₂, 2.460 mg H₂O. — 3.470 mg Sbst.: 0.195 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₆H₁₆ON. Ber. C 80.98, H 6.38, N 5.91. Gef. C 80.74, H 6.37, N 6.50.

Beim kurzen Aufkochen des Allyläthers mit 1-proz. methylalkohol. Salzsäure trat Spaltung in Anilin und Benzoesäure-allylester und zum geringen Teil in Benzanilid und Allylalkohol ein.

Bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Kolloid als Katalysator und in Methanol-Lösung wurde die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen.

2) Benz-phenyl-allyl-amid (II).

Durch $2\frac{1}{2}$ —3-stdg. Erhitzen im Ölbade auf 210—215° wurde der *N*-Phenyl-benzimino-allyläther quantitativ in diesen Stoff umgelagert. Die Beendigung der Reaktion konnte daran erkannt werden, daß eine Probe beim Aufkochen mit methylalkohol. Salzsäure unverändert blieb.

Das entstandene Benz-phenyl-allyl-amid bildete ein gelbliches zähes Öl und siedete zwischen 196—198°/12—13 mm, also etwa 20° höher als der isomere Imino-äther.

4.002 mg Sbst.: 11.815 mg CO₂, 2.310 mg H₂O. — 4.470 mg Sbst.: 0.233 ccm N (22.5°, 754 mm).

C₁₆H₁₆ON. Ber. C 80.98, H 6.38, N 5.91. Gef. C 80.52, H 6.46, N 5.97.

¹²⁾ hergestellt nach v. Braun u. Pinkernelle, B. 67, 1218 [1934].

Eine zum Vergleich aus Allyl-anilin¹³⁾ und Benzoylchlorid hergestellte Verbindung hatte den gleichen Siedepunkt und dieselben Eigenschaften.

3) *N*-Phenyl-benzimino-crotyläther (III).

Zu einer Suspension von Natrium-crotylat, hergestellt aus 3.9 g fein gepulvertem Natriumamid und 9 g Crotylalkohol¹⁴⁾ in Benzol, wurde eine Lösung von 21.5 g Benzanilid-imidchlorid in 20 ccm Benzol zutropft, wobei die Mischung sich fast bis zum Sieden erhitzte. Nach Beendigung der Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade befreite man die Benzollösung durch Schütteln mit Wasser vom abgeschiedenen Natriumchlorid und trocknete sie über Magnesiumsulfat.

Da der Crotyläther beim Destillieren im Wasserstrahlpumpen-Vakuum sich schon zum Teil umlagerte, mußte er im Hochvakuum fraktioniert werden. Er ging nach Abfangen weniger Tropfen Vorlauf bei 145—148°/0.5—0.6 mm über. Im Kolben blieb ein Rückstand von Benzanilid.

Der reine *N*-Phenyl-benzimino-crotyläther stellt ein goldgelbes Öl von charakteristischem Geruch dar. Ausb. 15.1 g (60% d. Th.). Durch 1-proz. methylalkohol. Salzsäure erfolgte mit Leichtigkeit Spaltung in Benzanilid und Crotylalkohol.

4) Benz-phenyl- $[\alpha$ -methyl-allyl]-amid (IV).

Die Umlagerung des Crotyläthers war beim Erhitzen im Ölbad auf 210—215° bereits nach $\frac{1}{2}$ Stde. vollständig. Durch kurzes Kochen mit methylalkohol. Salzsäure wird das Reaktionsprodukt nicht angegriffen. Sdp.₁₂ 194—197°.

4.190 mg Sbst.: 12.485 mg CO₂, 2.580 mg H₂O. — 3.681 mg Sbst.: 0.184 ccm N (24.5°, 754 mm).

C₁₇H₁₇ON. Ber. C 81.24, H 6.83, N 5.58. Gef. C 81.27, H 6.89, N 5.69.

a) Verseifung zu $[\alpha$ -Methyl- β -oxy-propyl]-anilin und Benzoesäure.

5 g des Amides IV kochte man mit 20 ccm konz. Salzsäure 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die entstandene Benzoesäure mit Äther extrahiert, die wäßr. Lösung alkalisch gemacht und abermals ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Ätzkali und Abdampfen des Lösungsmittels fraktionierte man den flüssigen Rückstand im Vak. Die Hauptmenge ging bei 146—147°/13 mm als farblose Flüssigkeit über, die sich im Laufe der Zeit dunkel färbte.

4.311 mg Sbst.: 11.450 mg CO₂, 3.500 mg H₂O. — 3.459 mg Sbst.: 0.264 ccm N (25.5°, 759 mm).

C₁₆H₁₆ON. Ber. C 72.68, H 9.16, N 8.49. Gef. C 72.44, H 9.09, N 8.72.

Wie die Analysen zeigen, ist bei der Verseifung gleichzeitig noch an die Doppelbindung ein Mol. Wasser angelagert worden, und zwar nach der Markownikowschen Regel ohne Zweifel so, daß die Hydroxylgruppe am β -Kohlenstoffatom ihren Platz hat, weil dieses die kleinere Zahl Wasserstoffatome trägt.

¹³⁾ hergestellt nach Carnahan u. Hurd, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4591 [1930].

¹⁴⁾ hergestellt nach W. G. Young u. Mitarbb., C. **1936** I, 3317.

b) Benz-phenyl-*sek.*butyl-amin (V).

10.5 g Benz-phenyl-[α -methyl-allyl]-amin, in etwa 70 ccm Methanol gelöst, nehmen beim Schütteln unter Wasserstoff mit 0.2 g Palladium-Kolloid als Katalysator 980 ccm auf (statt der für 1 Mol. berechneten 936 ccm). Nach dem Ausflocken des Katalysators und Verdampfen des Lösungsmittels destillierte das Hydrierungsprodukt bei 196—197°/12 mm als schwach gelb gefärbtes Öl über.

4.800 mg Stbst.: 14.150 mg CO₂, 3.280 mg H₂O. — 2.884 mg Stbst.: 0.145 ccm N (22.5°, 754 mm).

C₁₇H₁₉ON. Ber. C 80.58, H 7.57, N 5.54. Gef. C 80.40, H 7.65, N 5.76.

Verseifung zu *sek.*Butyl-anilin und Benzoesäure.

Das Hydrierungsprodukt ließ sich durch siedende konz. Salzsäure oder 50-proz. wäbr. Kalilauge nur außerordentlich schwer verseifen. Sehr glatt dagegen verlief die Verseifung mit *iso*-amylalkoholischer Kalilauge. Beim Kochen von 3.7 g Benz-phenyl-*sek.*butyl-amin mit einer Lösung von 3 g Ätzkali in 7.5 g *iso*-Amylalkohol begann schon bald eine Abscheidung von Kaliumbenzoat, das sich innerhalb einiger Min. so vermehrte, daß der Kolbeninhalt zu einem Brei erstarrte. Nach Zugabe von weiteren 2.5 g Amylalkohol erhitzte man dann noch 1/2 Stde. zum Sieden.

Nach dem Erkalten wurde mit Äther verdünnt und das abgeschiedene Kaliumbenzoat mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Aus der wäbr. Lösung ließ sich mit Schwefelsäure die berechnete Menge Benzoesäure ausfällen. Die ätherische Lösung wurde 2-mal mit verd. Salzsäure extrahiert, der Auszug zur Entfernung gelösten Amylalkohols mit Äther gewaschen, darauf mit Natronlauge alkalisch gemacht und das so in Freiheit gesetzte Amin in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Ätzkali und Verdampfen des Lösungsmittels siedete das zurückgebliebene *sek.*Butyl-anilin bei etwa 228° als farblose Flüssigkeit über. Die Verseifung des Hydrierungsproduktes ließ sich auch durch 3-stdg. Erhitzen auf 120—125° im Einschlußrohr mit konz. Salzsäure erzielen.

Das Chlorhydrat fiel beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung desamins anfangs ölig aus, erstarrte dann aber bald. Aus Essigester krystallisierte es in sternförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 135—136°.

5.171 mg Stbst.: 12.260 mg CO₂, 4.000 mg H₂O. — 3.032 mg Stbst.: 0.201 ccm N (24°, 754 mm).

C₁₀H₁₅N, HCl. Ber. C 64.64, H 8.69, N 7.55. Gef. C 64.66, H 8.65, N 7.56.

Die *p*-Toluolsulfo-Verbindung wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Hickinbottom¹⁵⁾ aus 0.37 g Amin und 0.6 g *p*-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von 0.7 g Pyridin in einer Ausbeute von 0.55 g (75% d. Th.) gewonnen. Sie bildete nach dem Umkrystallisieren aus Hexan flache sechseitige Prismen, die bei 77—78° schmolzen.

4.660 mg Stbst.: 11.495 mg CO₂, 2.970 mg H₂O. — 3.786 mg Stbst.: 0.152 ccm N (24°, 754 mm).

C₁₇H₂₁O₂NS. Ber. C 67.28, H 6.99, N 4.62. Gef. C 67.27, H 7.13, N 4.58.

Zum Vergleich wurde nach dem Verfahren von Pictet und Crépieux¹⁶⁾ das *sek.*Butyl-anilin aus Formanilid, *sek.*Butylbromid und alkohol. Kalilauge,

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 948.

¹⁶⁾ B. 21, 1107 [1888].

sowie anschließender Verseifung des entstandenen Butyl-formanilids mit konz. Salzsäure in allerdings nur schlechter Ausbeute dargestellt. Die *p*-Toluolsulfo-Verbindung des so erhaltenen *sek.* Butyl-anilins schmolz bei 77° und gab mit der oben beschriebenen keine Depression.

5) *N*-Phenyl-benzimino- $[\alpha$ -methyl-allyl]-äther (VI).

Nach der oben angegebenen Arbeitsweise entstanden aus 5.5 g Natriumamid (etwa 1.1 Mol.), 13.5 g Methyl-vinyl-carbinol¹⁷⁾ (etwa 1.5 Mol.) und 27 g Benzanilid-imidchlorid (1 Mol.) 13.4 g (43% d. Th.) reiner *N*-Phenyl-benzimino- $[\alpha$ -methyl-allyl]-äther, ein hellgelbes Öl von eigentümlichem Geruch. Er siedete unter 0.6 mm Druck nach einem geringen Vorlauf bei 129—132°. Mit 1-proz. methylalkohol. Salzsäure wurde er schon in der Kälte in Benzanilid und Methyl-vinyl-carbinol zerlegt.

4.782 mg Sbst.: 14.205 mg CO₂, 2.930 mg H₂O. — 3.108 mg Sbst.: 0.162 ccm N (23°, 754 mm).

C₁₇H₁₇ON. Ber. C 81.24, H 6.83, N 5.58. Gef. C 81.02, H 6.86, N 5.96.

6) Benz-phenyl-crotyl-amid (VII).

7 g des eben beschriebenen Benzimino-äthers wurden 15 Min. in ein 215° heißes Ölbad eingetaucht und darauf unter 0.6 mm Druck fraktioniert. Nachdem zwischen 140 und 150° 0.7 g Vorlauf aufgefangen waren, destillierte der Rest bei 151—156° als fast farbloses zähes Öl. Bei nochmaliger Destillation der Hauptfraktion ging sie vollständig bei 204—207°/13 mm über.

4.695 mg Sbst.: 13.945 mg CO₂, 2.940 mg H₂O. — 3.012 mg Sbst.: 0.153 ccm N (23°, 754 mm).

C₁₇H₁₇ON. Ber. C 81.24, H 6.83, N 5.58. Gef. C 81.00, H 7.01, N 5.81.

Benz-phenyl-*norm.* butyl-amid.

Beim Hydrieren mit Palladium-Kolloid als Katalysator verbrauchte eine methylalkohol. Lösung von 3.4 g Benz-phenyl-crotyl-amid 334 ccm Wasserstoff, während die für 1 Mol. berechnete Menge 303 ccm beträgt. Nach Ausflocken und Abfiltrieren des Katalysators und Verdampfen des Lösungsmittels ging der Rückstand einheitlich bei 202—203.5°/13—14 mm über. Das Destillat erstarrte beim Animpfen. Aus einer Lösung in wenig warmem Petroläther kam das Hydrierungsprodukt beim Kühlen in Eis in derben, farblosen Prismen vom Schmp. 47—48° heraus.

4.780 mg Sbst.: 14.100 mg CO₂, 3.220 mg H₂O.

C₁₇H₁₉ON. Ber. C 80.58, H 7.57. Gef. C 80.45, H 7.54.

Bei der Verseifung dieses Hydrierungsproduktes mit *iso*-amylalkohol. Kalilauge entstand neben Benzoesäure das gegen 235° siedende *norm.* Butylanilin.

Sein Chlorhydrat, das aus Essigester in farblosen Nadelchen krystallisierte, schmolz bei 115°.

5.195 mg Sbst.: 12.300 mg CO₂, 4.030 mg H₂O. — 2.921 mg Sbst.: 0.202 ccm N (26.5°, 745 mm).

C₁₀H₁₆NCl. Ber. C 64.64, H 8.69, N 7.55. Gef. C 64.57, H 8.68, N 7.73.

¹⁷⁾ hergestellt nach Claisen u. Tietze, B. 59, 2348 [1926].

Die *p*-Toluolsulfoverbindung bildete nach dem Umlösen aus wenig Methanol farblose, kleine viereckige Tafeln vom Schmp. 47°.

5.037 mg Sbst.: 12.425 mg CO₂, 3.180 mg H₂O. — 3.438 mg Sbst.: 0.140 ccm N (27°, 745 mm).

C₁₇H₂₁O₂NS. Ber. C 67.28, H 6.99, N 4.62. Gef. C 67.28, H 7.06, N 4.54.

Aus *norm.* Butyl-anilin, das zum Vergleich auf anderem Wege nach einer Vorschrift von v. Braun u. Murjahn¹⁸⁾ gewonnen worden war, wurden die Benzoylverbindung (Schmp. 47°), das Chlorhydrat (Schmp. 114° bis 115°) und die *p*-Toluolsulfo-Verbindung (Schmp. 47—48°) hergestellt. Alle drei Vergleichspräparate gaben mit den entspr. oben beschriebenen Verbindungen keine Schmelzpunkts-Depression.

7) 2-Crotyloxy-3-methyl-benzoesäure-methylester (IX).

Eine Lösung von 2.05 g Natrium in 25 ccm Methanol, die sich in einem Schlifffkolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter befand, wurde unter kräftigem Umschütteln mit 14.8 g *o*-Kresotinsäure-methylester (2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-methylester) (VIII)¹⁹⁾ versetzt, wobei der Kolbeninhalt durch die Abscheidung des Natriumphenolates zu einem steifen Brei erstarrte. Nach Zugabe von 13 g Crotylbromid²⁰⁾ (geringer Überschuß) trat allmähliche Auflösung des Phenolates ein unter gleichzeitiger Ausfällung von Natriumbromid. Man ließ über Nacht stehen und erhitze darauf noch ½ Stde. auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden. Nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser wurde 2-mal mit Petroläther-Äther extrahiert, der Auszug mehrmals mit 2-*n.* Natronlauge zur Entfernung unveränderten Kresotinsäure-esters und einmal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Reaktionsprodukt ging bei 119—122°/0.4 mm als farbloses Öl über. Ausb. 14.5 g (75% d. Th.).

2-Crotyloxy-3-methyl-benzoesäure.

1 g Ester erhitze man mit 4 g 30-proz. methylalkohol. Kalilauge 3 Min. auf dem Wasserbade. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde zur Entfernung von Spuren unverseifter Substanz ausgeäthert, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die ausgefallene Säure in Äther aufgenommen. Der nach dem Trocknen und Eindunsten der Ätherlösung verbliebene Rückstand bildete nach 2-maligem Umlösen aus Hexan dünne, verfilzte, farblose Nadeln vom Schmp. 76°. Keine Eisenchlorid-Reaktion.

4.780 mg Sbst.: 12.280 mg CO₂, 2.920 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 69.87, H 6.84. Gef. C 70.07, H 6.83.

8) 2-Oxy-3-methyl-5-crotyl-benzoesäure-methylester (XI).

9 g des im vorigen Abschnitt beschriebenen Crotyläthers wurden mit 16 g Diäthylanilin 3 Stdn. am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Äther verdünnt und so lange mit verd.

¹⁸⁾ B. 59, 1204 [1926].

¹⁹⁾ hergestellt nach Claisen u. Eisleb, A. 401, 82 [1913].

²⁰⁾ hergestellt nach E. Chavon, Ann. Chim. [7] 17, 232 [1899].

Schwefelsäure gewaschen, bis alles Diäthylanilin entfernt war. Die noch einmal mit Wasser durchgeschüttelte Lösung hinterließ nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und Verdampfen des Lösungsmittels einen Rückstand, bei dessen Fraktionierung man 7.6 g umgelagerten Ester als schwach gelbliches Öl vom Sdp.₁₂ 155—158° gewinnen konnte.

a) 2-Oxy-3-methyl-5-crotyl-benzoesäure.

7 g des umgelagerten Esters ließen sich mit 25 g 30-proz. methylalkohol. Kalilauge durch 5 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbade verseifen. Die beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure ausgefallene Säure (6 g) wurde aus Hexan umkrystallisiert und so in dünnen, farblosen Nadeln vom Schmp. 135—136.5° erhalten. Die Säure zeigte unter der Analysenlampe hellblaue Fluoreszenz und gab mit Eisenchlorid intensive Blaufärbung.

4.798 mg Sbst.: 12.300 mg CO₂, 2.980 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₃. Ber. C 69.87, H 6.84. Gef. C 69.92, H 6.95.

b) 2-Methyl-4-crotyl-phenol (XIII).

Eine Lösung von 5 g der Säure in 10 g Dimethylanilin wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das erkaltete Gemisch versetzte man mit Äther und entzog ihm das Dimethylanilin durch mehrmaliges Ausschütteln mit verd. Salzsäure. Das nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Phenol wurde durch Vakuumdestillation gereinigt. Es siedete bei 136—139°/12—13 mm und wurde in einer Menge von 3.3 g (85% d. Th.) als farblose Flüssigkeit erhalten.

4.979 mg Sbst.: 14.775 mg CO₂, 3.790 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.43, H 8.70. Gef. C 80.93, H 8.52.

c) [2-Methyl-4-crotyl-phenoxy]-essigsäure (XV).

Nach der Methode zur Identifizierung von Phenolen von C. F. Koelsch²¹⁾ wurde 1 g 2-Methyl-4-crotyl-phenol mit 3.5 g 33-proz. Natronlauge und allmählich mit 2.5 ccm 50-proz. Chloressigsäure-Lösung versetzt, wobei sich unter beträchtlicher Erwärmung eine gelbliche Lösung bildete, die nun auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach kurzer Zeit trübte sich die Lösung, es trat Trennung in zwei Schichten ein, und die obere Schicht erstarrte allmählich zu Flocken. Nach 1-stdg. Erhitzen, während welcher Zeit häufig umgerührt wurde, verdünnte man mit dem gleichen Volumen Wasser. Die jetzt klare Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Ätherlösung ließ sich die Phenoxy-essigsäure mit Soda-lösung entziehen, aus der sie beim Ansäuern in einer Menge von 0.8 g als feste, weiße Masse ausfiel. Aus der Ätherlösung konnte man 0.3—0.4 g unverändertes Phenol isolieren.

Die Phenoxy-essigsäure bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 60-proz. Methylalkohol farblose, glänzende lange Nadeln, die bei 130—131° schmolzen.

5.082 mg Sbst.: 13.160 mg CO₂, 3.370 mg H₂O.

C₁₃H₁₆O₃. Ber. C 70.87, H 7.33. Gef. C 70.63, H 7.42.

²¹⁾ C. 1931 I, 1488.

d) Oxydation zu [2-Methyl-4-carboxy-phenoxy]-essigsäure (XVII).

Zu einer Lösung von 0.6 g [2-Methyl-4-crotyl-phenoxy]-essigsäure in 30 ccm Wasser und 45 ccm Aceton wurde tropfenweise unter Eiskühlung und dauerndem Schüttein eine Lösung von 1.25 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser zugegeben. Nach Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur hatte die Lösung sich unter Abscheidung von Mangandioxydhydrat entfärbt. Es wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser und Aceton gewaschen, das Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Trocknen und Abdunsten des Lösungsmittels 0.5 g fester, gelblicher Substanz. Zur Reinigung löste man das Oxydationsprodukt in Sodalösung, erhitze diese einige Zeit mit Tierkohle auf dem Wasserbade und filtrierte. Beim Ansäuern fiel eine hellgraue, pulvrige Säure vom Rohschmelzpunkt etwa 270° aus, die in Wasser, Chloroform, Essigester, Benzol und Hexan fast unlöslich, in Alkohol, Aceton, Dioxan, Eisessig und Äther löslich war. Sie ließ sich aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisieren und zeigte dann in reinem Zustande den Schmp. 283—284°.

4.846 mg Sbst.: 10.060 mg CO₂, 2.160 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₆. Ber. C 57.12, H 4.80. Gef. C 56.62, H 4.99.

9) 2-Cinnamyloxy-3-methyl-benzoesäure-methylester (X) und zugehörige Säure.

16.6 g *o*-Kresotinsäure-methylester brachte man in methylalkohol. Lösung mit 19.7 g Cinnamylbromid²²⁾ bei Gegenwart der berechneten Menge Natriummethylat zur Reaktion. Das Gemisch blieb über Nacht sich selbst überlassen und wurde darauf in der gleichen Weise aufgearbeitet, wie es bei der entspr. Crotyl-Verbindung beschrieben ist. Da das in einer Menge von etwa 20 g (etwa 75% d. Th.) entstandene ölige Reaktionsprodukt beim Destillieren, sogar im Hochvak., sich z. Tl. umlagerte und auch verharzte, wurde es ohne weitere Reinigung verseift.

Durch kurzes Erwärmen von 3 g des Esters mit 15 g 30-proz. methylalkohol. Kalilauge und Ansäuern der Lösung entstand die zugehörige Säure, die aus einem Gemisch von Ligroin (70—80°) und wenig Essigester in feinen, weißen Nadelbüscheln krystallisierte. Sie schmolz bei 102—103°.

5.082 mg Sbst.: 14.280 mg CO₂, 2.760 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 76.10, H 6.02. Gef. C 76.63, H 6.08.

Ein eigentümliches Verhalten zeigte die Säure bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Palladiumkolloid. Sie nahm 4 Atome Wasserstoff auf: 2 Atome zur Absättigung der Doppelbindung in der Seitenkette und 2 Atome unter Spaltung des Moleküls in *o*-Kresotinsäure (Mischprobe) und Propylbenzol (Geruch).

10) 2-Oxy-3-methyl-5-cinnamyl-benzoesäure-methylester (XII) und zugehörige Säure.

9 g des rohen 2-Cinnamyloxy-3-methyl-benzoesäure-methylesters wurden in 30 g Diäthylanilin gelöst und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von Äther befreite man die Lösung durch mehrfaches

²²⁾ hergestellt nach Claisen u. Tietze, B. 58, 279 [1925].

Schütteln mit verd. Salzsäure vom Diäthylanilin. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene Umlagerungsprodukt wurde ohne vorangegangene Reinigung durch 4 Min. langes Erwärmen mit 40 g 30-proz. methylalkohol. Kalilauge und Ansäuern in die freie Säure übergeführt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin schmolz die Säure, die mit Eisenchlorid Blaufärbung gab, bei 153°.

4.734 mg Sbst.: 13.230 mg CO₂, 2.550 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₃. Ber. C 76.10, H 6.02. Gef. C 76.22, H 6.03.

a) 2-Methyl-4-cinnamyl-phenol (XIV).

3 g der Phenol-carbonsäure wurden durch 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden in 6g Dimethylanilin decarboxyliert. Das zunächst ölig ausfallende Phenol erstarrte beim Anreiben und ließ sich aus wenig Ligroin (70—80°) gut umlösen. Es krystallisierte in farblosen, länglichen Täfelchen vom Schmp. 71—72°. Die Ausbeute entsprach fast der theoretischen.

4.631 mg Sbst.: 14.535 mg CO₂, 3.010 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O. Ber. C 85.67, H 7.20. Gef. C 85.60, H 7.27.

b) [2-Methyl-4-cinnamyl-phenoxy]-essigsäure (XVI).

0.5 g 2-Methyl-4-cinnamyl-phenol in 2 ccm 33-proz. Natronlauge wurden mit 1.25 ccm 50-proz. Chloressigsäure-Lösung 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach der weiter oben beschriebenen Aufarbeitung wurde neben unverändertem Phenol die Phenoxy-essigsäure isoliert, die nach dem Umkrystallisieren aus 70-proz. Methanol den Schmp. 123—124° zeigte.

4.780 mg Sbst.: 13.365 mg CO₂, 2.780 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₃. Ber. C 76.55, H 6.43. Gef. C 76.26, H 6.51.

c) Oxydation zu [2-Methyl-4-carboxy-phenoxy]-essigsäure (XVII) und Benzoessäure.

0.32 g der Phenoxy-essigsäure XVI, in 15 ccm Wasser und 20 ccm Aceton gelöst, wurden mit einer Lösung von 0.55 g Kaliumpermanganat in 20 ccm Wasser unter denselben Bedingungen wie die entsprechende Crotyl-Verbindung oxydiert.

Das erhaltene rote Oxydationsgemisch (0.3 g) verrieb man mit Chloroform, wobei etwa $\frac{1}{3}$ der Menge in Lösung ging. Der ungelöste Anteil schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 50-proz. Essigsäure bei 283° und erwies sich als identisch mit der oben beschriebenen [2-Methyl-4-carboxy-phenoxy]-essigsäure, mit der er keine Schmelzpunkts-Depression gab.

Die aus der Chloroformlösung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene Substanz wurde aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Sie schmolz dann bei 121° und gab mit Benzoessäure keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.