

α -Acetoxy- β -brom-diphenylmethyl-dihydro-isochavibetol (IX).

Diphenylmethyl-isochavibetol-dibromid wird in wenig Eisessig etwa 20 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten kristallisiert das Acetoxy-monobromid bald aus, das aus Äther umkristallisiert wird. Schmp. 153.7—154.8° (Zers.).

15.860, 11.360 mg Sbst.: 6.16, 4.41 mg AgBr. — 15.411 mg Sbst.: 0.75 ccm CH₄ (0°, 760 mm).

C ₂₅ H ₂₅ O ₄ Br.	Ber. Br 17.03,	aktiv. H 0.22,	H (Zahl) 1.
	Gef. „ 16.53, 16.50,	„ 0.22,	„ 1.02.

Alkalischemelzen.

0.5 g Diphenylmethyl-isochavibetol (Schmp. 154—155°) werden in Alkohol gelöst, mit 4 g Kaliumhydroxyd und 6 ccm Wasser versetzt, 20 Min. auf 200—238° erhitzt und nach dem Erkalten mit viel Wasser behandelt. Nach gutem Auswaschen wird die unlösliche Substanz auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und nochmals mit Wasser gewaschen, dann wird aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 153—155°. Ausb. 0.4 g.

Die Mischprobe mit Diphenylmethyl-isochavibetol zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Es handelt sich daher wahrscheinlich um Ausgangsmaterial.

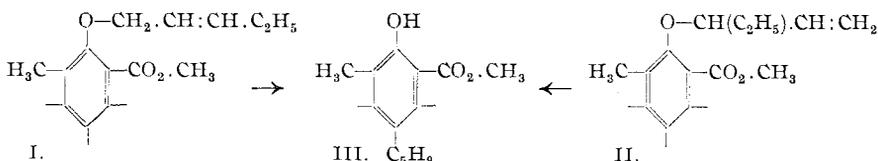
254. Otto Mumm und Jürgen Diederichsen: Versuche zur Theorie der Allyl-Umlagerung (III. Mitteil.*).

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

(Eingegangen am 12. Juli 1939.)

In unserer vorigen Mitteilung über die Theorie der Allyl-Umlagerung*) hatten wir den Nachweis erbracht, daß bei der Umlagerung eines Phenylallyl-äthers in das isomere *p*-Allyl-phenol der wandernde Rest nach der Umlagerung keineswegs immer, wie bis dahin angenommen worden war, mit dem gleichen Kohlenstoffatom gebunden zu sein braucht, wie vorher. Ebenso wie bei der Wanderung des ungesättigten Restes in die *o*-Stellung regelmäßig, erfolgt in bestimmten Fällen vielmehr auch hier ein „Umklappen“.

Umlagerungsversuche mit dem *o*-Kresotinsäure-methylester- γ -äthylallyl-äther (I) und dem damit isomeren α -äthylallyl-äther (II) hatten uns nämlich ein und dasselbe *p*-Äthylallyl-phenol, den 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallylbenzoesäure-methylester (III) geliefert.



Die Annahme eines intermediären Zerfalls in freie Radikale, wofür wir gute Gründe beigebracht hatten, macht diesen Reaktionsverlauf verständlich,

*) II. Mitteil.: O. Mumm, H. Hornhardt u. J. Diederichsen, B. 72, 100 [1939].

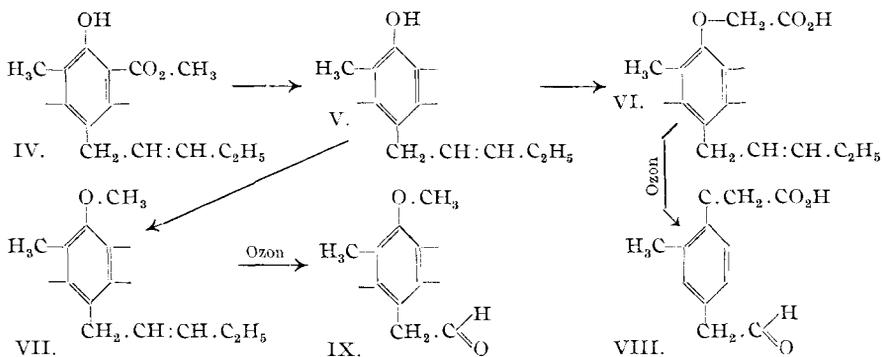
weil die beiden zu erwartenden Äthylallyl-Radikale im Verhältnis der Mesomerie stehen:



Ob das Umklappen bei der Umlagerung des Äthers mit gerader Kette (I), oder bei der des Äthers mit verzweigter Kette (II) erfolgt, war bisher zweifelhaft geblieben. Die Fortsetzung unserer Untersuchung hat jetzt zugunsten der zweiten Alternative entschieden.

Der Beweis dafür, daß dem *p*-Äthylallyl-phenol (III) die Strukturformel IV, also mit geradkettigem Äthylallyl-Rest, zukommt, wurde auf zweierlei Weise erbracht.

In beiden Fällen wurde das Ausgangsmaterial zunächst durch Verseifung und Decarboxylierung in das von uns schon beschriebene 2-Methyl-4-äthylallyl-phenol (V) übergeführt, alsdann die Hydroxylgruppe bei der einen Versuchsreihe durch Einführung des Essigsäurerestes (VI), bei der anderen durch Methylierung (VII) geschützt und schließlich mit Ozon gespalten. Dabei entstand aus VI die 2-Methyl-4²-oxo-4-äthyl-phenoxy-essigsäure (VIII) und aus VII der 2-Methyl-4²-oxo-4-äthyl-phenyl-methyl-äther (IX). Beide Aldehyde kamen als Semicarbazone zur Analyse.



Damit ist zugleich auch der sichere Beweis dafür erbracht, daß in dem Phenol IV tatsächlich eine Äthyl-allyl- und nicht eine Äthyl-propenyl-Verbindung vorliegt.

Mit dem Mechanismus der Allyl-Umlagerung haben Hurd und Pollack¹⁾ sich kürzlich in längeren Ausführungen beschäftigt. Nach der Diskussion früherer Anschauungen, die sie ablehnen, kommen sie zu einer Auffassung, die, wenigstens soweit die Wanderung des Allyl-Restes in die *ortho*-Stellung in Frage kommt, vollkommen der von uns²⁾ entwickelten entspricht.

Sie bedienen sich allerdings einer etwas anderen Schreibweise wie wir, und vielleicht haben sie deshalb die Identität beider Auffassungen übersehen. Jedenfalls nehmen sie von der unsrigen keinerlei Notiz — auch nicht in dem historischen Teil — obgleich ihnen unsere Arbeit, die sie in anderem Zusammenhang zitieren, bekannt war.

Der Unterschied in der Schreibweise betrifft den von den amerikanischen Forschern als „semi-ionization“ bezeichneten Zustand. Deshalb seien die

¹⁾ Journ. organ. Chem. **3**, 550 [1939].

²⁾ Mumm u. Möller, B. **70**, 2214 [1937]; vergl. auch Mumm, Hornhardt u. Diederichsen, l. c.

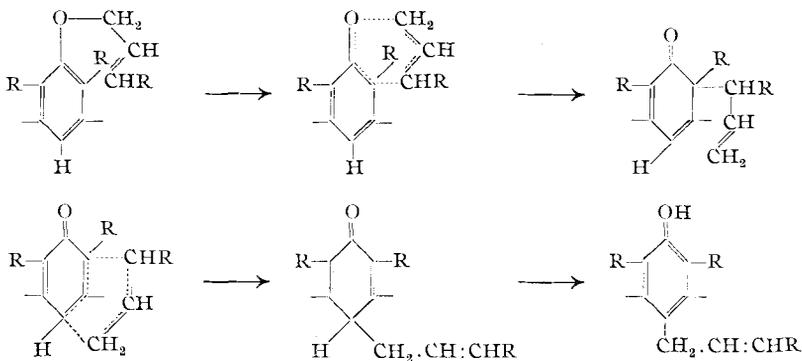
entscheidenden Sätze aus ihrer Arbeit angeführt: "It may be assumed that the initial effect of heat on the system $C=C-O-C=C$ is to alter the position of the pair of electrons, which bind the allyl group to the oxygen so that a semi-ionization occurs, such as $C=C-\ddot{O}^- \overset{+}{C}-C=C$. Actual separation into ions does not occur, but the semi-ionization promotes other ionic disturbances at the double bonds. This effect, combined with the spatial proximity of the atoms at the end of the system, brings about temporary ring closure and readjustment of electrons".

Diesen hier „semi-ionization“ genannten, auch von uns angenommenen Zwischenzustand zwischen den beiden Grenzformeln $-\ddot{O}-C-$ und $-\ddot{O}:^+C-$ schreiben wir viel einfacher als deren genaues Mittel $-\ddot{O} \cdot C-$, indem wir statt beider Elektronen der $C-O$ -Bindung nur eins an den Sauerstoff übertreten, und also eine einelektronige Bindung (als punktierter Strich geschrieben) zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff bestehen lassen, wodurch diese beiden Atome je eine halbe (nicht mitgeschriebene) Ladung erhalten.

Da es sich hier nur um einen Zwischenzustand handelt, der mehr oder weniger nach der einen oder anderen Grenzformel verschoben sein kann, ist gegen diese Schreibweise sicher nichts einzuwenden.

Abgesehen von diesem ganz belanglosen Unterschied in der Formulierung kommen Hurd und Pollack für die Umlagerung von Phenyl-allyl-äther in *ortho*-Allyl-phenole zu demselben Reaktionsmechanismus, den wir aus unseren Versuchsergebnissen abgeleitet hatten.

Wenn sie dann aber einen entsprechenden, in unserer Schreibweise hierunter formulierten Mechanismus auch für die Wanderung des Allyl-Restes vom Sauerstoff an das *para*-Kohlenstoffatom annehmen, so befinden sie sich damit bestimmt im Irrtum.



Denn einmal ist der darin vorgesehene zweite Ringschluß als Ringschluß zum *meta*-Kohlenstoffatom von vornherein wenig wahrscheinlich, vor allem aber müßte nach der Umlagerung stets das gleiche Kohlenstoffatom des wandernden Restes die Bindung vermitteln, wie vorher. Das trifft aber, wie wir jetzt experimentell bewiesen haben, durchaus nicht immer zu.

Für die Wanderung des ungesättigten Restes in die *para*-Stellung bleibt demnach die Annahme freier Radikale als Zwischenprodukte die wahrscheinlichere Erklärung.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung

des 2-Methyl-4-äthylallyl-phenyl-methyl-äthers (VII).

Eine Lösung von 0.6 g Natrium in 20 ccm Methanol wurde mit 4.2 g 2-Methyl-4-äthylallyl-phenol (V) und 4.5 g Jodmethyl versetzt und $3\frac{1}{2}$ Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Am nächsten Tage wurde das Lösungsmittel abdestilliert, das Natriumjodid im Rückstände mit etwas Wasser gelöst und der Phenyl-methyl-äther in Äther aufgenommen. Unverändertes Phenol wurde der ätherischen Lösung mit Natronlauge entzogen und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Der Phenyl-methyl-äther blieb in fast quantitativer Ausbeute zurück und siedete bei $140^{\circ}/12$ mm.

4.685 mg Sbst.: 14.035 mg CO₂, 4.005 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O. Ber. C 82.04, H 9.55. Gef. C 81.75, H 9.56.

Ozonspaltung

des 2-Methyl-4-äthylallyl-phenyl-methyl-äthers.

In eine Lösung von 2 g des Phenyl-methyl-äthers in 50 ccm Essigester³⁾ wurde bei -20° so lange Ozon eingeleitet, bis das Ozon sich an der Austrittsstelle durch ein Kleben des Quecksilbers im Quecksilberverschluß an der Glaswand bemerkbar machte, was nach ungefähr 3 Stdn. erreicht war. Nachdem die Essigesterlösung mit etwas Wasser versetzt war, blieb sie zunächst 15 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, wurde alsdann $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht und schließlich im Vak. eingedampft. Nach dem Herauslösen des Rückstandes aus dem Kolben mit Äther und Verdunsten des Lösungsmittels blieb der 2-Methyl-4²-oxo-4-äthyl-phenyl-methyl-äther (IX) als hellgelbes Öl zurück. Mit Fuchsin-schwefliger Säure gibt der Aldehyd eine intensive Rotfärbung.

Zu seiner Überführung in das Semicarbazon wurden 0.5 g desselben in 3.2 g Methanol mit einer Lösung von 0.5 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0.6 g Kaliumacetat in 1.5 g Wasser versetzt. Dabei fiel etwas Kaliumchlorid aus. Nach 20-stdg. Stehenlassen der Lösung bei Raumtemperatur ließen sich durch vorsichtigen Wasserzusatz 0.32 g des Semicarbazons ausfällen. Aus Methanol krystallisiert es in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 162° .

4.315 mg Sbst.: 9.465 mg CO₂, 2.690 mg H₂O. — 4.385 mg Sbst.: 0.7669 ccm N (25° , 716 mm).

C₁₁H₁₅O₂N₃. Ber. C 59.70, H 6.85, N 18.99. Gef. C 59.86, H 6.97, N 18.87.

Ozonspaltung der 2-Methyl-4-äthylallyl-phenoxy-essigsäure (VI).

Eine Lösung von 0.9 g der schon in unserer II. Mitteil. beschriebenen Phenoxy-essigsäure in 40 ccm Essigester wurde ebenso wie im vorausgehenden Abschnitt beschrieben mit Ozon behandelt und aufgearbeitet. Die als Reaktionsprodukt erhaltene, ein hellgelbes Öl bildende 2-Methyl-4²-oxo-4-äthyl-phenoxy-essigsäure (VIII) gibt als Aldehyd mit Fuchsin-schwefliger Säure eine intensive Rotfärbung.

³⁾ Gereinigt und getrocknet nach Hahn u. Wassmuth, B. **67**, 704 [1934].

Zur Darstellung des Semicarbazons wurden 0.5 g des Aldehyds zu einer Lösung von 0.5 g Semicarbazid-hydrochlorid und 0.6 g Kaliumacetat in 1.5 ccm Wasser und 1 g Methanol hinzugegeben. Aus der anfangs klaren Lösung hatten sich nach 20 Stdn. 0.3 g des Semicarbazons abgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmp. bei 184° unter Zersetzung.

3.845 mg Sbst.: 7.655 mg CO₂, 1.915 mg H₂O. — 4.110 mg Sbst.: 0.5684 ccm N (25°, 717 mm).

C₁₂H₁₅O₄N₃. Ber. C 54.33, H 5.69, N 15.87. Gef. C 54.33, H 5.57, N 14.98.

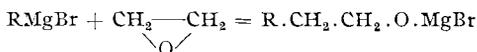
255. S. Pilat und N. Turkiewicz: Über die Darstellung von Cyclopentyl-alkylsulfonaten.

[Aus d. Laborat. für Petroleumtechnologie d. Techn. Hochschule Lwów, Polen.]
(Eingegangen am 29. Juni 1939.)

Die von uns früher beschriebenen Natriumsalze der Naphthensulfonsäuren¹⁾, welche aus natürlichen Naphthensäuren über Naphthenalkohole und Naphthenchloride mit Hilfe der Streckerschen Reaktion²⁾ erhalten worden sind, zeichnen sich in wäßrigen Lösungen durch ein hervorragendes Schaum- und Netzvermögen aus. Zum Vergleich mit diesen Verbindungen, deren Konstitution noch nicht vollständig aufgeklärt ist, haben wir es unternommen, einige cyclische Natriumsulfonate darzustellen, in welchen die Sulfonsäuregruppe ebenfalls primär, also in Form —CH₂·SO₃H, gebunden ist und deren Struktur auf Grund ihrer Darstellung als gesichert gelten darf. Da die in Erdölen vorkommenden Naphthensäuren größtenteils als Cyclopentan-derivate anzusprechen sind³⁾, haben wir einige Cyclopentyl-alkylsulfonsäuren, und zwar sowohl solche mit gerader Kette, an deren Ende sich die Sulfogruppe befindet, dargestellt, als auch solche, in denen der Cyclopentanring zwei Alkyle trägt. Um den Unterschied zwischen Fünf- und Sechsering bei gleichen Seitenketten studieren zu können, wurde neben dem fencholäthylsulfonsauren Natrium auch das gleiche Salz der Menthyl-äthylsulfonsäure dargestellt.

Zur Darstellung der Sulfonate mit gerader Kette C₅H₉·[CH₂]_n·SO₃Na (*n* = 2.4.7) gingen wir vom Cyclopentanol aus, aus dem durch Kochen mit konz. Salzsäure der Calciumchlorid zugefügt worden war, Cyclopentylchlorid in 87-proz. Ausbeute entstand. Durch Umsetzung der Grignard-Verbindung des Chlorids mit Formaldehyd⁴⁾ wurde das Cyclopentylcarbinol erhalten, das ins Chlorid übergeführt wurde.

Die Bildung einer Kette aus zwei —CH₂-Gruppen wurde durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf Grignard-Verbindungen⁵⁾ im Sinne der Gleichung



¹⁾ S. Pilat u. N. Turkiewicz, *Petroleum* **34**, Nr. 8 [1938].

²⁾ N. Turkiewicz u. S. Pilat, *B.* **71**, 284 [1938].

³⁾ J. v. Braun, *A.* **490**, 100 [1931]. ⁴⁾ N. Turkiewicz, *B.* **72**, 1060 [1939].

⁵⁾ V. Grignard, *C.* **1903** II, 105.