

Beschreibung der Versuche

In einem mit langem, weiten Rückflußkühler versehenen 500-ccm-Kolben wurden 172.5 g (0.82 Mol) Phosphorpentachlorid mit 60 g (0.41 Mol) Glyoxal-bis-äthylenacetal geschüttelt. Nach Einsetzen der heftigen Reaktion wurde sofort mit Eiswasser gekühlt und anschließend 2 Stdn. im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde von dem nicht umgesetzten Phosphorpentachlorid abgesaugt und das Phosphoroxychlorid i. Vak. vertrieben. Der Rückstand wurde in einem Metallbad i. Vak. destilliert und das Destillat über eine Widmer-Kolonnen fraktioniert. Die beiden Fraktionen Sdp.₁₁ 144–149° und Sdp.₁₁ 150–155° wurden in den Eisschrank gestellt. Dabei erstarrte die hochsiedende Fraktion fast vollständig, während sich in der niedrigsiedenden nur wenig Kristalle ausbildeten.

Nach Absaugen und Vereinigen der festen Bestandteile wurde aus Petroläther umkristallisiert und 1.2-Dichlor-1.2-bis-[β -chlor-äthoxy]-äthan (I) vom Schmp. 65° erhalten; Ausb. 27 g.

Die Verbindung ist schwerlöslich in *n*-Hexan und Petroläther, leicht löslich in Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Aceton, Essigester, Äther und Chloroform.

$C_8H_{10}O_2Cl_4$ (256.0) Ber. C 28.15 H 3.94 Cl 55.4 Gef. C 28.1 H 4.00 Cl 55.4

Nach Vereinigung und nochmaliger Destillation der Filtrate von 1.2-Dichlor-1.2-bis-[β -chlor-äthoxy]-äthan wurde 1-Chlor-1.2-bis-[β -chlor-äthoxy]-äthen (II) erhalten; Sdp.₁₁ 145–148°; n_D^{25} 1.4895; d_4^{25} 1.37296; Ausb. 22 g.

Die Verbindung läßt sich schwer rein darstellen, da bei ihrer Destillation wiederum Chlorwasserstoff-Abspaltung stattfindet. Sie entfärbt Brom in Schwefelkohlenstoff und sodaalkalische Kaliumpermanganatlösung.

$C_8H_9O_2Cl_3$ (219.5) Ber. Cl 48.47 Gef. Cl 48.45

273. Alexander Müller und Adrienne Karczag-Wilhelms: Dimere Propenylphenoläther, XX. Mitteil.^{*)}: Die jod-katalysierte Dimerisierung

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Budapest]

(Eingegangen am 9. Oktober 1953)

Propenylphenoläther erleiden i. Ggw. von Spuren von Jod eine kationische vornehmlich „Ein-Akt-Polymerisation“ zu Dimeren. Nur Anethol ergibt hierbei ausschließlich höhere Oligomere.

Es wurde in früheren Mitteilungen dieser Reihe^{*)} gezeigt, daß Isoeugenol und Isoeugenol-alkyläther in Gegenwart von verdünnten Mineralsäuren eine protonen-katalysierte Polymerisation erleiden¹⁾, die aber zum größten Teil schon nach dem ersten Verkettungsakt zum Abbruch kommt, wobei als Hauptprodukt ein *trans-trans*-Racemat²⁾ des entsprechend substituierten Methronols, des 2-Methyl-3-äthyl-1-phenyl-indans (wie z. B. V)³⁾, entsteht. Der

^{*)} Vorangehende Mitteilungen dieser Reihe: I–X, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 692, 891 [1942]; 76, 855, 1061, 1119 [1943]; 77, 6, 12, 159, 325, 343 [1944] (die in Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 766, 777 [1944], zum Abdruck gelangten Mitteilungen werden als Nr. Xa und XIa bezeichnet). XI–XVI, J. org. Chemistry 12, 815 [1947]; 16, 481, 1003 [1951]; 17, 787, 800, 1077 [1952]; XVII–XIX, J. org. Chemistry, im Erscheinen. Siehe auch den zusammenfassenden Artikel: A. Müller, Acta chim. hung. 2, 231 [1952].

¹⁾ XVI. Mitteil.: A. Müller, J. org. Chemistry 17, 1077 [1952].

²⁾ XIV. Mitteil.: A. Müller, M. Mészáros, K. Köröndy u. Á. Kucsman, J. org. Chemistry 17, 787 [1952].

³⁾ III. Mitteil.: A. Müller u. A. Horváth, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 855 [1943]; vergl. W. von Doering u. J. A. Berson, J. Amer. chem. Soc. 72, 1118 [1950].

diesen Dimeren zugrunde liegende Kohlenwasserstoff kann auch durch Behandlung von α -Methyl-zimtsäure mit heißer verdünnter Mineralsäure erhalten werden⁴⁾. Die hierbei entstehende Verbindung wurde kürzlich durch Synthese als racemisches *trans-trans*-2-Methyl-3-äthyl-1-phenyl-indan (= Methronol⁴⁾) identifiziert⁵⁾.

Die vorliegende Arbeit untersucht die durch Jod katalysierte Polymerisation, die der protonen-katalysierten Dimerisierung grundsätzlich analog zu verlaufen scheint.

Jod ist seit langem bekannt als Katalysator für die Polymerisation der Vinylalkyläther^{6, 7)}. Es ist auch bekannt, daß Isohomogenol oder Isosafrol, mit wenig Jod versetzt und längere Zeit durch die Sonne bestrahlt, neben harzigen Produkten Diisohomogenol vom Schmp. 94° bzw. Diisosafral vom Schmp. 143° liefern⁸⁾, sowie auch daß Anethol von Jod polymerisiert^{9, 10)}, u. U. dimerisiert¹¹⁾ wird. Ferner weiß man, daß α, α -Diphenyläthylen bei Gegenwart von wenig Jod $(C_6H_5)_2C(CH_3) \cdot CH : C(C_6H_5)_2$ liefert¹²⁾, während die β -[*o*-Oxy-aryl]-propylene cyclische Dimere der Struktur VI ergeben¹³⁾.

Wird dem frisch destillierten Propenylphenoläther (Isohomogenol oder anderen Alkyläthern des Isoeugenols, Isosafrols usw.) fein gepulvertes Jod in größerer Menge zugesetzt, so erfolgt – unter beträchtlicher Wärmeentwicklung – eine meistens weitgehende Verharzung. Die Zugabe der 0.001 mol. Menge Jod bewirkt dagegen eine bereits bei 40–50° gleichmäßig verlaufende Dimerisierung. Bei größeren Ansätzen ist es bequemer, die Reaktion in Toluollösung vorzunehmen, wobei dann die Jodmenge bis auf 0.01–0.02 Mol zu steigern ist, denn etwas Jod wird nicht nur von dem Lösungsmittel, sondern anscheinend auch von dem sich polymerisierenden Propenylphenoläther festgehalten (siehe Versuchsteil). Aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert unmittelbar das halogenfreie Dimere heraus. Die meistens befriedigenden Ausbeuten werden nicht merklich beeinflußt, wenn das Reaktionsgemisch gegen Luftzutritt nicht geschützt, oder die Reaktion im Dunkeln ausgeführt wird. Dagegen erhält man bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder Spuren von polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Alkohol, Eisessig geringere Ausbeuten an Dimeren. Der Reaktionsmechanismus ist somit eindeutig ionisch.

Wie aus der in dem Versuchsteil angeführten Tafel zu entnehmen ist, ergibt Anethol unter diesen Bedingungen fast nur Oligomere, die Alkyläther

⁴⁾ H. Erdmann, Liebigs Ann. Chem. **227**, 249 [1885]. Erdmann hielt die Verbindung allerdings noch für 1-Phenyl-2.3-dimethyl-tetralin.

⁵⁾ XVII. Mittel.: A. Müller u. K. Körmendy, J. org. Chemistry, i. Erscheinen.

⁶⁾ O. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. **192**, 106 [1878]; W. Chalmers, Canad. J. Res. Sect. B **7**, 464 [1932]; H. B. Dykstra, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2258 [1935].

⁷⁾ D. D. Eley u. A. W. Richards, Trans. Faraday Soc. **45**, 425 [1949].

⁸⁾ G. Ciamician u. P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1389 [1909].

⁹⁾ H. Will u. R. Rhodius, Liebigs Ann. Chem. **65**, 230 [1848].

¹⁰⁾ W. R. Orndorff, G. L. Terrasse u. D. A. Morton, J. Amer. chem. Soc. **23**, 195 [1900]; W. R. Orndorff u. D. A. Morton, J. Amer. chem. Soc. **23**, 197 [1900].

¹¹⁾ M. Yamashita, J. chem. Soc. Japan **62**, 1216 [1941]; C. A. **41**, 3070 [1947].

¹²⁾ E. Bergmann u. H. Weiß, Liebigs Ann. Chem. **480**, 55 [1930].

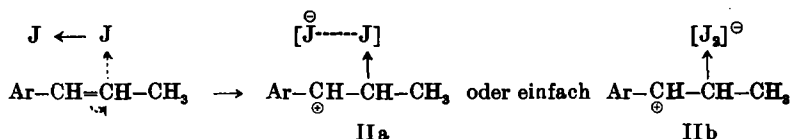
¹³⁾ W. Baker, R. F. Curtis u. J. F. W. McOmie, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1774, insbes. S. 1776; W. Baker, D. F. Downing, A. E. Hewitt-Symonds u. J. F. W. McOmie, J. chem. Soc. [London] **1952**, 3796.

des Isoeugenols geben hauptsächlich das entsprechende *trans-trans-racemische* Methronol und Isosafrol¹⁴⁾ – neben wenigen Prozenten von Trimeren und Tetrameren – drei verschiedene Dimere. Polare Substituenten (wie z. B. die Oxy-Gruppe im Isoeugenol, oder die Acetoxy-Gruppe im Isoeugenolacetat) wirken – ebenso wie auch Spuren von Wasser, zugesetztes Pyridin, Alkohol usw. – der Katalyse anscheinend dadurch entgegen, daß Gruppen oder Moleküle von Donator-Natur teils das Jod selbst zu binden imstande sind, teils die in der Reaktion III → IV freiwerdenden Protonen abfangen und dadurch die Wiederabspaltung der in II vorübergehend gebundenen Jod-Moleküle verhindern.

Die durch Jod bewirkte Polymerisation der Propenylphenoläther läßt sich, wie hier am Beispiel des Isohomogenols beschrieben, folgendermaßen formulieren:

a) Startphase: Das Jod-Molekül lagert sich als Acceptor¹⁵⁾ einem Propenylphenoläther-Molekül an.

Es wird im Schrifttum verschiedentlich betont, daß die Anlagerung von Jod an die C=C-Doppelbindung zu Addukten führt, die strukturmäßig der Halonium-Zwischenstufe der Brom-Anlagerung nahekommen dürften¹⁶⁾. Zum Unterschied gegenüber der Anlagerung des Broms tritt jedoch bei der Anlagerung des stark polarisierbaren Jod-Moleküls keine ähnlich weitgehende Dissoziation zwischen den beiden Halogen-Atomen¹⁵⁾ ein. H. A. Benesi und J. A. Hildebrand¹⁷⁾ vergleichen die mit Jod gebildeten Addukte der aromatischen Kohlenwasserstoffe (z. B. $C_6H_6-J_2 \leftrightarrow (C_6H_6)^{\oplus}J_2^{\ominus}$) mit dem Trijodid-Ion, in welchem sich ein Jod-Molekül als Lewis-Säure einem Jodid-Ion anlagert¹⁸⁾. Dieser Vergleich erweist sich nicht nur im vorliegenden Fall als durchaus zutreffend, sondern findet eine weitere Stütze in der nachweislichen Komplexbildung der α,β -Dibrom-propyl-phenoläther mit Jodid-Ionen, wobei das β -ständige Brom-Atom die Rolle der Lewis-Säure übernimmt¹⁹⁾. Wir ziehen die Formulierung der Propenylphenoläther-Jod-Addukte nach IIa oder IIb einer solchen mit Grenzformeln vor.



b) Wachstumsphase: Das Jod-Anlagerungsprodukt II verhält sich ähnlich dem Jod-Molekül als Acceptor und lagert sich einem benachbarten Propenylphenoläther-Molekül an. Enthält das hierbei entstehende Kation III eine nicht besonders nucleophile Aryl-Gruppe, wie z. B. im Falle des Anethols, so kann es zum Aufbau längerer Ketten kommen, indem der Carbenium-

¹⁴⁾ Siehe die anschließende XXI. Mitteil., A. Müller u. M. Mészáros, Chem. Ber. 87, 1735 [1954].

¹⁵⁾ Vergl. die ausführliche theoret. Behandlung der Jod-Anlagerung an ungesätt. Systeme durch R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 72, 600 [1950]; 74, 811 [1952].

¹⁶⁾ L. J. Andrews u. R. M. Keefer, J. Amer. chem. Soc. 74, 458 [1952].

¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 70, 2832 [1948].

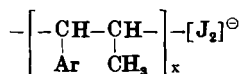
¹⁸⁾ Vergl. a. J. A. A. Ketelaar, Chemical Constitution (Elsevier, Amsterdam 1953), S. 75–77.

¹⁹⁾ Siehe die XXII. Mitteil.: A. Müller u. A. Karczag-Wilhelms, Chem. Ber. 87, 1742 [1954].

Kohlenstoff des Kations III sich wieder an ein benachbartes Propenylphenol-äther-Molekül I anlagert; dieser Vorgang wiederholt sich dann.

c) Abbruchsphase: Ein *p*-Alkoxy-Substituent an der Arylgruppe erhöht lediglich die Polymerisierbarkeit des Propenylphenoläther-Moleküls und zwar durch Steigerung der Polarität der Propenyl-Seitenkette. Das zahlenmäßige Verhältnis der Verkettungsakte zu den Abbruchreaktionen wird in hohem Maße von der Art des zur Seitenkette *m*-ständigen Substituenten an der Arylgruppe bestimmt. Eine *m*-Alkoxygruppe erhöht die Ladungsdichte an dem der Propenyl-Seitenkette benachbarten Kohlenstoff-Atom. Bei Abwesenheit eines elektronstoßenden *m*-Substituenten in der Arylgruppe bleibt die Wachstumsfähigkeit eines Kations vom Typ III über mehrere Verkettungsakte hindurch erhalten. Die Kette wird durch eine dann allerdings nur selten erfolgende Ringschlußreaktion oder aber durch Protonverlust von dem Kettennachbarn des jeweiligen Carbenium-Kohlenstoffs, wobei eine Doppelbindung ausgebildet wird, abgebrochen. Dies ist der Fall beim Anethol und – in allerdings nur geringerem Maße – beim Isosafrol. Dagegen bringt eine hinreichende Ladungsdichte an einem der Propenyl-Seitenkette benachbarten Kohlenstoff-Atome der Arylgruppe das Anwachsen des Carbenium-Ions II bereits nach dem ersten Verkettungsakt zu III durch Ringschluß unter Protonverlust zum Abbruch²⁰⁾ (III → IV) (in den nachstehenden Formeln sind die hierbei erfolgenden Ladungsverlagerungen durch Benützung von Pfeilstrichen verdeutlicht).

Sollte daher der Ringschluß – wie beim Anethol – erst nach mehreren Verkettungsakten zustandekommen, so entsteht als unmittelbares Reaktionsprodukt ein Methronol-Derivat, welches an dem 3 α -Kohlenstoff mit einer Kette



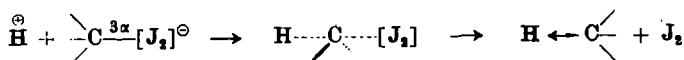
substituiert ist (die mit Jod bereiteten Polyanethole erwiesen sich bei der katalytischen Hydrierung als praktisch gesättigt). Aus den 3,4-alkoxylierten Propenylphenoläthern dürften dagegen unmittelbar 3 α -jodojodid-substituierte 5,6,3',4'-tetraalkoxylierte Methronole (IV) hervorgehen.

d) Reduktion: Wie bereits erwähnt, kristallisieren aus mit Lösungsmitteln nicht verdünnten Reaktionsgemischen praktisch halogenfreie Dimere V aus. Die 3 α -Jodojodid-Gruppe wird anscheinend – zumindest zum größten

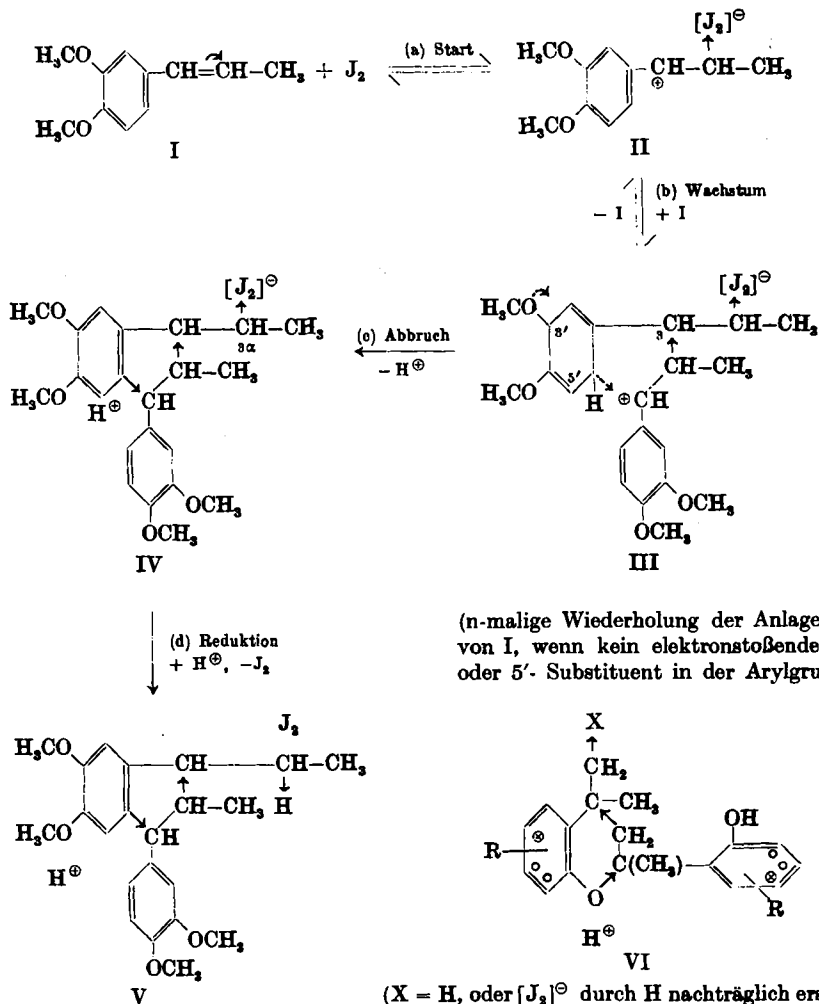
²⁰⁾ Die β -[*o*-Oxy-aryl]-propylene, bei denen die zum Ringschluß erforderliche Ladungsdichte bereits durch das *o*-ständige phenolische Hydroxyl hervorgerufen wird, dimerisieren sich unabhängig von der Stellung eines weiteren Substituenten (wie Methyl oder Chlor oder Brom) in dem aromatischen Ring zu 2-Phenylchromenen VI, und zwar sowohl mit Spuren von Jod¹³⁾ als auch mit Säuren²¹⁾. In Formel VI bezeichnet \circ die verschiedenen Stellungen des R = Methyl-Substituenten, \times die Stellungen des R = Cl- oder Br-Substituenten in den bisher bekannten Derivaten.

²¹⁾ W. Baker, R. F. Curtis u. J. F. W. McOmie, J. chem. Soc. [London] 1951, 762; W. Baker, R. F. Curtis u. M. G. Edwards, J. chem. Soc. [London] 1951, 83.

Teil – von den beim Übergang III → IV entbundenen und sich allmählich anhäufenden Protonen bereits im Reaktionsgemisch gemäß der Reaktion



aus dem Molekül IV verdrängt.

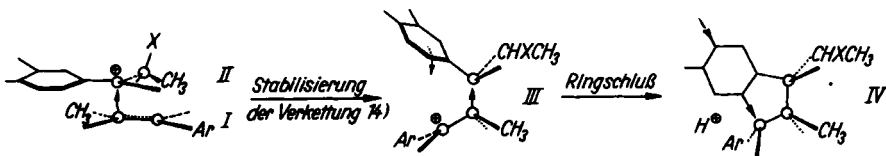


Das Rohprodukt enthält noch allerdings – selbst nach mehrfachem Waschen mit Thiosulfat-Lösung – wechselnde, geringe Mengen an gebundenem Jod. D. D. Eley und J. Saunders²²⁾ finden in mit Jod bereiteten polymeren Vinylalkyläthern, die mit Thiosulfat gewaschen und von dem Lösungsmittel und verbliebenem Monomeren i. Vak. bei

²²⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 4167.

Raumtemperatur befreit wurden, noch annähernd 1.4 Atome Jod je Polymermolekül aber kein Jod mehr in i. Vak. bis auf 60–70° erwärmten Präparaten. Sie vermuten, daß der Jodgehalt möglicherweise durch nachträgliche Anlagerung an die in der Polymerkette befindliche Doppelbindung zustande kommt. Unsere Dimerisate, die keine Doppelbindungen aufweisen, werden ebenfalls erst nach dem Umkristallisieren aus Alkohol gänzlich jodfrei.

Wie erwähnt, entsteht bei der Dimerisierung der Isoeugenol-alkyläther mit Jod nach den bisherigen Befunden ausschließlich das *trans-trans*-racemische Dimere V (siehe jedoch Mitteil. XXI¹⁴). Diese sterische Selektivität ist nicht auf eine etwaige Stabilisierung der C^α-Konfiguration des Carbenium-Ions II durch die Jod-Anlagerung zurückzuführen, denn die säure-katalysierte Dimerisierung ist gleichermaßen stereospezifisch²³). Auch die Konjugationsfähigkeit des Aryls mit dem Carbenium-Kohlenstoff würde einer solchen Konfigurationsstabilisierung entgegenwirken²⁴). Wie Modellbetrachtungen zeigen, ist die Verkettung II + I vornehmlich dann erfolgreich, wenn die raumfüllenden C²/C³-Substituenten in dem Übergangszustand einen möglichst großen Abstand bewahren, denn die Stabilisierung des Kations III durch Ringschluß zu IV ist dann am wenigsten behindert. Die zu dem *trans-trans*-racemischen Methronol führende Verkettung dürfte aus diesem Grunde gegenüber der Verkettung zu anderen Racematen bevorzugt sein.



X = H, oder (J₂)[⊖] durch H nachträglich ersetzt. Ar = 3,4-Dimethoxy-phenyl

Der Erfahrung, daß Isoeugenol-alkyläther sich bei nicht zu hohen Temperaturen vornehmlich zu dem *trans-trans*-racemischen Methronol dimerisieren, schien eine Angabe von J. Kovács²⁵) zu widersprechen, wonach 1-[α,β -Dibrom-propyl]-3,4-dibenzoyloxybenzol mit Natriumjodid in Aceton ein 5,6,3',4'-Tetrabenzoyloxy-methronol-Racemat gibt welches nach Entbenzylierung und anschließender Methylierung mit α -Diisohomogenol²) vom Schmp. 106° Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigen sollte. Wir haben das Tetrabenzoyloxy-methronol-Racemat vom Schmp. 116° durch jod-katalysierte Dimerisierung des Propenyl-3,4-dibenzoyloxy-benzols hergestellt und erhielten durch Überführung dieser Verbindung in den entsprechenden Tetramethyläther – in Bestätigung des von W. Baker, C. N. Haksar, J. F. W. McOmie und T. L. V. Ulbricht²⁶) inzwischen an nach Kovács hergestellten Präparaten erhaltenen Befundes – ein mit α -Diisohomogenol in jeder Hinsicht identisches Reaktionsprodukt.

Der Ungarischen Akademie der Wissenschaften sprechen wir für die Förderung der Arbeit unseren ergebensten Dank aus.

²³) I. Mitteil.: A. Müller, M. Raltschewa u. M. Papp, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 692 [1942]; vergl. auch F. Boedecker u. H. Volk, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 61 [1931].

²⁴) Vergl. W. M. Schubert, B. S. Rabinovitch, N. R. Larson u. V. A. Sims, J. Amer. chem. Soc. 74, 4590 [1952].

²⁵) J. org. Chemistry 15, 15 [1950].

²⁶) J. chem. Soc. [London] 1952, 4310.

Beschreibung der Versuche

Das Jod wird in Toluol (über Chlorcalcium getrocknet) gelöst und der Lösung der Propenylphenoläther zugesetzt. Das Gemisch wird in einem lose verkorkten Kolben 5 Stdn. bei 50° gehalten. Die Aufarbeitung erfolgt durch Waschen des Gemisches mit verd. Thiosulfat-Lösung, anschließendes Entfernen des Lösungsmittels und des spurenweise zurückbleibenden Monomeren durch Wasserdampf und Ausschüteln des zurückbleibenden Öls mit Äther. Das Rohprodukt wird durch Lösen in 2–4 ccm Alkohol zum Kristallisieren gebracht (mit Ausnahme von Nr. 1 und 9) und aus Alkohol oder Essigester-Alkohol umkristallisiert.

Mit Jod katalysierte Dimerisierung von Propenylphenoläthern

	0.01 Mol g	Propenylphenoläther in 5 ccm Toluol	n-mal 25 mg (0.01 Mol-Proz.) Jod	Isoliertes Produkt		Schmp.
				Ausbeute g	%	
1	1.52	Anethol	1	1.2 (80)	Oligomere	
2			2	0.6 (40)	Polyanethol	150–160°
3	1.62	Isosafrol ¹⁴)	2	0.9 (60)	Oligomere	ölig
				0.45 (28)	γ-Methronol	143°
4	1.80	Isohomogenol	1	0.25 (15)	α-Methronol	89–92°
				0.07 (4)	Anthracen-Deriv.	320°
				1.64 (89)	α-Methronol ^{2, 23)}	99–102°
				1.68 (91)	α-Methronol	98–101°
			2	0.02 (1)	Anthracen-Deriv. ²³⁾	246°
5	1.90	Isoeugenol-äthyläther	2	1.5 (79)	α-Methronol ²⁷⁾	124–128°
6	2.54	Isoeugenol-benzyläther	2	1.9 (76)	α-Methronol ²⁶⁾	82–84°
7	2.34	Propenyl-3.4-diäthoxy-benzol ²⁸⁾	2	1.7 (83)	α-Methronol ²⁵⁾	100–104°
8	3.34	Propenyl-3.4-dibenzyl-oxo-benzol ²⁸⁾	2	2.1 (63)	α-Methronol ²⁵⁾	114–115°
9	1.6	Isoeugenol	2	0.6 (37)	öliges Produkt	
10	2.6	Isoeugenolacetat	2	2.5	Ausgangsmaterial	

Variation der Versuchsbedingungen

a) der Temperatur: Eine Lösung von 1.8 g (0.01 Mol) Isohomogenol (I) in 5 ccm Toluol mit 25 mg (0.0001 Mol) Jod versetzt, ergibt nach 5 Stdn. an einmal aus wenig Alkohol umkrist. α-Diisohomogenol (V):

bei 15° 0.05 g, bei 30° 0.31 g, bei 50° 1.54 g.

b) der Jodkonzentration: Die Lösung von 1.8 g (0.01 Mol) Isohomogenol (I) in 5 ccm Toluol, mit Jod versetzt und 240 Stdn. bei 18° aufbewahrt, ergibt an einmal umkrist. V:

mit 12.5 mg (0.00005 Mol) Jod 0.0

„ 25.0 „ (0.0001 „ „ „ 1.0 g (Ausb. 55%),

„ 250.0 „ (0.001 „ „ „ 1.8 g (theoret. Ausb.).

c) des Substrats: Von 25 mg Jod binden 0.01 Mol Propenylphenoläther in 5 ccm Toluol bei 15° in 5 Stdn. (ermittelt durch Zurücktitrieren des freibleibenden Jods mit 0.1 n Na₂S₂O₃).

Anethol 8.9 mg, Isosafrol 6.3, Isohomogenol 12.1, Isoeugenol 20.9

²⁷⁾ E. Puxeddu, Atti Reale Accad. naz. Lincei Rend. **21**, 124 [1912]; E. Puxeddu u. A. Rattu, Gazz. chim. ital. **66**, 700 [1936]; vergl. XII. Mitteil.: A. Müller, L. Toldy u. M. Mészáros, J. org. Chemistry **16**, 481 [1951].

²⁸⁾ V. Bruckner u. G. Fodor, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 466 [1943].

Der Jodverbrauch

a) Ohne Lösungsmittel: 0.01 Mol Propenylphenoläther wurden mit 25 mg fein gepulvertem Jod vermischt (Quellung, nur teilweise Lösung) und bei 50° aufbewahrt (5 Stdn.). Bei der Aufarbeitung wurden erhalten:

aus Isosafrol unverändertes Ausgangsmaterial,
 „ Anethol unverändertes Ausgangsmaterial,
 „ Isohomogenol 1.0 g V.

1.8 g Isohomogenol wurden mit 50 mg Jod vermischt und 50° aufbewahrt. Mit 0.1*n* Na₂S₂O₃ nicht zurücktitrierbares Jod: nach 20 Min. 13.7 mg, nach 40 Min. 15.9 mg, nach 60 Min. 17.5 mg.

b) In Toluol-Lösung. 1.8 g Isohomogenol binden von 25 mg Jod in 5 Stdn.:

ohne Lösungsmittel bei 50°	17.6 mg (70%),
in 5 ccm Toluol bei 50°	19.0 „ (76%),
in 5 ccm Toluol bei 15°	12.1 „ (51%).

Die Verteilung des Jods im Reaktionsgemisch

36 g (0.2 Mol) Isohomogenol (I), in 100 ccm trockenem Toluol mit 1000 mg (0.004 Mol) Jod versetzt und 5 Stdn. bei 90° aufbewahrt, ergeben 32 g (89%) an einmal aus weni α g Alkohol umkrist. α -Diisohomogenol vom Schmp. 98–100°.

Nach der Reaktion, mit 0.1*n* Na₂S₂O₃ direkt titrierbares freies Jod 624 mg
 Die mit Thiosulfat-Lösung und dann mit Wasser gewaschene Toluol-Lösung enthält mit 0.1*n* AgNO₃ direkt titrierbares, an Lösungsmittel gebundenes Jod 195 „

Der Trockenrückstand enthält kein lose gebundenes Halogen. Das aus 40 ccm Alkohol auskristallisierende Produkt enthält mit methanol. Kaliumhydroxyd-Lösung (1 Stde. Rückfluß) abspaltbares Jod, 0.20% 64 „
 Die Mutterlauge, in der gleichen Weise behandelt, ergibt Jod 114 „

Das *trans-trans*-Racemat des 5.6.3'.4'-Tetrabenzylloxy-methronols

Eine Lösung von 20 g Propenyl-3.4-dibenzylloxy-benzol^{2b)} in 40 ccm trockenem Toluol wird nach Zugabe von 250 mg Jod in 5 ccm Toluol 2 Stdn. bei 50° aufbewahrt. Die Lösung wird nachher mit verd. Thiosulfat-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert aus Essigester auf vorsichtigem Zusatz von Alkohol. In gleicher Weise zweimal umgelöst, lange farblose Nadeln (13.5 g) vom Schmp. 114–115°. Keine Schmp.-Erniedrigung mit einem nach Kovács²⁵⁾ hergestellten Produkt vom Schmp. 116°; keine Farbreaktion mit Eisessig.

Die Aufschlammung von 3.3 g (0.005 Mol) dieser Verbindung in 60 ccm Methanol löst sich rasch beim Hydrieren i. Ggw. von 0.3 g 5-proz. Palladium-Tierkohle unter Aufnahme von 498 ccm (0.022 Mol) Wasserstoff binnen 60 Minuten. Die Lösung wird unter Stickstoff filtriert und durch Zusatz von 10 g Dimethylsulfat und langsames Zutropfenlassen von 4 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser (3 Stdn.) sogleich methyliert. Nach Vertreiben des Methanols fällt auf Zusatz von Wasser ein schleimiges Produkt aus. Dieses wird in Äther gelöst, mit 10-proz. Natronlauge und mit Wasser gewaschen, und nach Vertreiben des Lösungsmittels aus Alkohol umkristallisiert. Nach zweimaligem Umlösen aus demselben Lösungsmittel: 1.4 g (78%); farblose charakteristische Rosetten vom Schmp. 105 bis 106°, die mit authentischem α -Diisohomogenol²⁾ vom Schmp. 104–105° keine Schmp.-Erniedrigung geben und – wie dieses Racemat – mit Brom-Eisessig keine Farbreaktion zeigen²⁾.