

85. Zur Kenntnis der Claisen-Umlagerung III.

Versuche mit ^{14}C , 4. Mitteilung¹⁾

von K. Schmid und H. Schmid.

(13. III. 53.)

Experimente mit ^{14}C -Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-äther (I) haben gezeigt, dass die normal verlaufende thermische para-Claisen-Umlagerung intramolekular¹⁾ und ohne Inversion des Allylrestes¹⁾²⁾ (I \rightarrow IIa) verläuft. Ein radikalischer Mechanismus scheint damit für diese Reaktion ausgeschlossen. Einen solchen Mechanismus postulierte aber O. Mumm³⁾ auf Grund seiner Befunde, nach denen γ -Äthylallyl-(2-carbomethoxy-6-methyl-phenyl)-äther und der entsprechende α -Äthyl-allyl-äther sich zum selben 2-Oxy-3-methyl-4- γ -äthylallylbenzoesäure-methylester umlagern lassen. M. S. Kharasch und Mitarbeiter⁴⁾ fanden kürzlich, dass sich durch Photolyse von Phenylallyläther in Isopropanol bei 20° in etwa gleichen Teilen Phenol und p-Allylphenol bilden (Ausbeuten nicht angegeben). Diese Reaktion schliesst sicher Allylradikale als Intermediärprodukte ein, die für die Bildung des C-Allylphenols mit einem geeigneten Substrat (Phenolradikal, Phenol oder Phenylallyläther) reagieren.

Es war nun von Interesse, ein ähnliches Experiment mit dem radioaktiven I auszuführen. Infolge der Resonanz $^{14}\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2=\text{CH}_2 \longleftrightarrow ^{14}\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2$ im Allylradikal müsste dann, von einem allfälligen Isotopieeffekt, der einen Effekt zweiter Ordnung darstellen würde, abgesehen, die Radioaktivität ungefähr gleichmässig auf das α - und auf das γ -C-Atom des Allylrestes verteilt sein. Bei 20–30° ist die Geschwindigkeit der thermischen Umlagerung von I praktisch null.

Nach einigen Vorversuchen (siehe experimenteller Teil) haben wir 1,6 g des früher verwendeten, frisch gereinigten Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-äthers (I), in dem die Radioaktivität gemäss Formel I auf das α - und das γ -C-Atom verteilt ist, in Substanz unter Stickstoff bei 25° mit UV.-Licht bestrahlt. Nach 2½-tägiger Belichtung bildeten sich etwa 25% phenolische Produkte, die (bezogen auf eingesetztes I) 9% 2,6-Dimethylphenol (III) und 1,4% I enthielten. Letzteres wurde mit inaktivem Material verdünnt, methyliert und mit OsO_4 in das krist. Glykol IV übergeführt. Das sorgfältig gereinigte Glykol IV

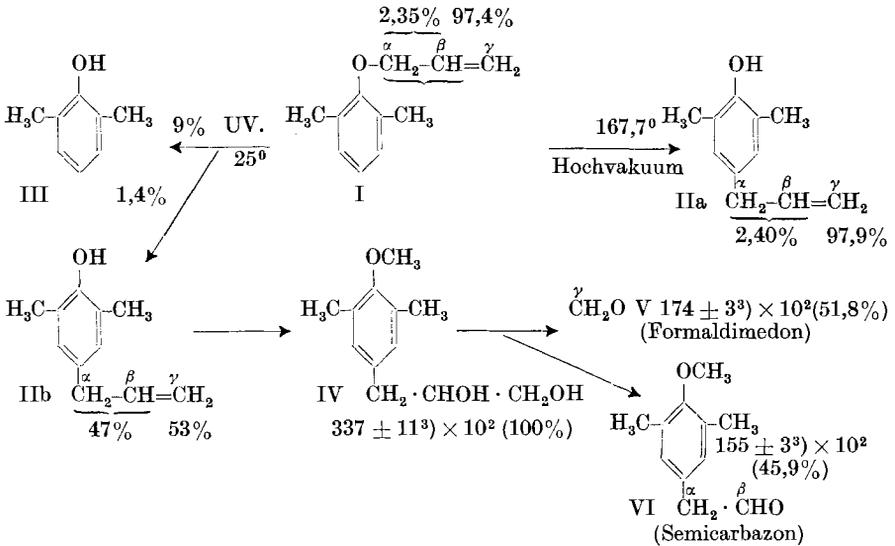
¹⁾ 3. Mitt.: H. Schmid & K. Schmid, Helv. **36**, 489 (1953).

²⁾ J. P. Ryan & P. R. O'Connor, Am. Soc. **74**, 5866 (1952).

³⁾ O. Mumm & J. Diederichsen, B. **72**, 1523 (1939); O. Mumm, H. Hornhardt & J. Diederichsen, B. **72**, 100 (1939).

⁴⁾ M. S. Kharasch, G. Stampa & W. Nudenberg, Science **116**, 309 (1952).

wurde, wie früher beschrieben¹⁾, mit Perjodsäure abgebaut; dann wurde die Radioaktivität der Stoffe IV, V und VI bestimmt²⁾. Das Resultat des Versuches ist in der Formelzusammenstellung enthalten.



Man erkennt, dass in IIb die Radioaktivität erwartungsgemäss ungefähr gleichmässig auf das α - und das γ -C-Atom verteilt ist. Der geringe Unterschied ist vielleicht nicht signifikant; er mag durch einen Isotopie-Effekt oder durch Verunreinigung mit IIa, das sich in kleiner Menge bei der Aufarbeitung des Photolyseansatzes hätte bilden können, bedingt sein. Bei der thermischen Umlagerung tritt, wie erwähnt, keine Aktivitätsverteilung oder gar Inversion auf.

Verallgemeinerung der Experimente mit dem ^{14}C -Allyl-(2,6-dimethyl-phenyl)-äther (I) führt zum Schluss, dass zumindest in der Reihe der im Allylrest unsubstituierten Allyl-aryläther die thermische *para-Claisen*-Umlagerung nicht über freie Radikale (und natürlich auch nicht über Ionen⁴⁾) abläuft, wenn äussere Umstände, die einen radikalischen Mechanismus begünstigen, ferngehalten werden⁵⁾. Bei substituierten Allyläthern wurde Inversion, mit Ausnahme des Beispiels von *Mumm*⁶⁾, noch nie beobachtet.

Die vorstehende Untersuchung wurde mit Hilfe von Mitteln ausgeführt, welche die *Schweizerische Studienkommission für Atomenergie* Herrn Prof. *Karrer* zur Verfügung stellte. Wir danken Herrn Prof. *Karrer* und der *Studienkommission für Atomenergie* herzlich für die gewährte Unterstützung.

¹⁾ Helv. **36**, 489 (1953).

²⁾ In Form von Bariumcarbonat gezählte Impulse pro Min. pro Millimol („Flow-Counter“). Die Zahlen in den Klammern bedeuten prozentuale Aktivität der Aktivität = 100 von IV.

³⁾ Mittlerer Fehler.

⁴⁾ In diesem Fall müsste die Aktivität verteilt sein. Vgl. dazu *D. S. Tarbell & J. R. Vaughan*, Am. Soc. **65**, 231 (1943).

⁵⁾ Vgl. Helv. **36**, 493 (1953), Anmerkung ⁶⁾.

⁶⁾ *L. c.*

Experimenteller Teil¹⁾.

Photolyse von ¹⁴C-Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-äther.

1,655 g radioaktiver ¹⁴C-Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-äther²⁾, der vorher in Pentanlösung über 50 g basisches Aluminiumoxyd (Aktivität I–II) filtriert worden war, wurden bei 25° 18 Std. dem ungefilterten UV.-Licht einer Hanau-Labor-Tauchlampe S 81 ausgesetzt. Hierzu wurde der Allyläther unter Stickstoff in ein flaches Quarzgefäß eingefüllt, welches 4 cm von der Lampe entfernt unter Anblasen von kalter Luft stetig gedreht wurde. Anschliessend wurde das grüngelbe Öl in tiefsiedendem Petroläther gelöst, mit 128 mg inaktivem 2,6-Dimethyl-4-allyl-phenol versetzt und erschöpfend mit 20-proz. Natronlauge (20 g {NaOH} in 100 ml Wasser) ausgeschüttelt. Die Alkaliauszüge hat man dreimal mit Petroläther gewaschen, unter Eiskühlung angesäuert und mit Petroläther extrahiert (P₁).

Die ursprüngliche Petroläther-Lösung hat man mit dem Wasch-Petroläther vereinigt, mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 95° bis maximal 120° (Luftbadtemperatur) unter 10 mm Druck destilliert. Es hinterblieben 193 mg (11,7%) hochsiedender Rückstand. Das nun farblose Destillat (1,168 g; 70,5%) wurde erneut wie oben 20 Std. belichtet und nach der Zugabe von 41 mg inaktivem 2,6-Dimethyl-4-allyl-phenol aufgearbeitet. Laugelösliche Fraktion: P₂. Die Neutralprodukte lieferten durch Destillation bis 120° (Luftbadtemperatur) unter 10 mm 953 mg (81,5%) farbloses Destillat und 106 mg (9,1%) polymeren Rückstand. Das Destillat haben wir noch einmal 20 Std. belichtet und wieder nach dem Zusetzen von 37,5 mg C-Allyl-phenol aufgearbeitet. Alkalilösliche Fraktion: P₃. Die Neutralteile gaben 806 mg (84,5%) Destillat und 94 mg (9,9%) Polymeres. Beim Destillat, das noch 48,8% des ursprünglich eingesetzten Allyläthers ausmacht, handelt es sich im wesentlichen noch um unveränderten Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-äther. Bei den Photolyseversuchen entstanden insgesamt 393 mg (23,4%) hochsiedende Neutralprodukte und etwa 25% phenolische Stoffe. Die vereinigten Petrolätherlösungen P₁, P₂ und P₃ wurden von unlöslichen Harzen befreit und mehrmals mit einer Lösung von 25 g {NaOH} in 75 ml Wasser ausgeschüttelt. Die Laugeauszüge hat man mit Petroläther gewaschen (der Waschpetroläther wurde mit der ursprünglichen Petrolätherlösung vereinigt), unter Kühlung angesäuert und mit Petroläther ausgezogen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man aus dieser Fraktion durch Destillation bei 90–110° (Luftbad) und 10 mm 118,4 mg Öl, das nach dem Umlösen aus Äther-Pentan 109 mg (8,8%) 2,6-Dimethyl-phenol vom Smp. und Mischsmp. 39–40° lieferte. Mutterlauge M₁ (8,6 mg).

Nun haben wir die ursprünglichen Petrolätherauszüge nach dem Einengen mit einer Lösung von 20 g {NaOH} in 100 ml Wasser ausgeschüttelt und diese Auszüge wiederum mit Petroläther gewaschen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man durch Destillation bei 110–115° (Luftbad)/10 mm 123 mg 2,6-Dimethyl-4-allyl-phenol.

¹⁴C-1,2-Dioxy-3-[3',5'-dimethyl-4'-methoxy]-propan: Die 123 mg C-Allylphenol aus dem Photolyseexperiment wurden nochmals mit 52,3 mg inaktivem Material verdünnt, mit der Mutterlauge M₁ vereinigt und wie früher beschrieben³⁾ bei 90° mit 740 mg Dimethylsulfat und 656 mg {KOH} in 6 ml Wasser methyliert. Das in Petroläther gelöste Methylierungsprodukt hat man mit 20-proz. Natronlauge und Salzsäure gewaschen. Durch Kugelrohrdestillation erhielt man 156,4 mg 3-[3',5'-Dimethyl-4'-methoxy-phenyl]-propen-(1).

Der Methyläther wurde, wie schon beschrieben²⁾ in 4 ml trockenem Äther mit 210 mg Osmiumtetroxyd und 0,17 ml absolutem Pyridin versetzt. Nach 4 Std. haben wir vom Lösungsmittel abgegossen, mit Äther nachgewaschen und das Addukt mit Mannit-Natronlauge-Chloroform zerlegt. Durch Destillation bei 120–130° (Luftbadtemperatur) unter 0,05 mm erhielt man 150,3 mg krist. Glykol. Dieses wurde 6mal aus Äther-Pentan um-

¹⁾ Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt.

²⁾ Helv. **36**, 489 (1953).

³⁾ Helv. **36**, 496 (1953).

gelöst (89,8 mg); Smp. und Mischsmp. 82—83°. Nach der vierten Umkristallisation blieb die Aktivität konstant.

Der Abbau des Glykols mit Perjodsäure zu Formaldimeon (Smp. 190—191°) und dem Semicarbazon des 3,5-Dimethyl-4-methoxyphenyl-acetaldehyds (Smp. 186—188° Zers.) ist schon beschrieben worden¹⁾. Beide Präparate wurden bis zur konstanten Aktivität aus Alkohol bzw. Methanol und Methanol-Wasser umgelöst.

Zur Bestimmung der Radioaktivität²⁾ wurden von den im Hochvakuum getrockneten Substanzen 2 Nassverbrennungen nach *Van Slyke-Folch* ausgeführt und von jedem Bariumcarbonat 2—3 Platten mit 4—10 mg BaCO₃ pro cm² hergestellt. Die mit einer Blende von 21 mm Ø versehenen Platten wurden in einem fensterlosen „Flow-Counter“ (Geometrie 1:2,4) gemessen und die Nettoaktivität auf einen Standardfehler von ± 2,5 bis ± 3,5% ausgezählt. Die Werte wurden an Hand einer am verwendeten Zähler bestimmten Selbstabsorptionskurve korrigiert. Die Aktivitäten pro mM Substanz sind nachfolgend aufgeführt.

1,2-Dioxy-3(3',5'-dimethyl-4'-methoxyphenyl)-propan (IV):	$337 \pm 11^3) \times 10^2$ ipm (100%)
Formaldimeon (V):	$174 \pm 3^3) \times 10^2$ ipm (51,8%)
Semicarbazon aus 3,5-Dimethyl-4-methoxy-phenyl-acetaldehyd (VI):	$155 \pm 3^3) \times 10^2$ ipm (45,9%)

Auf Grund der spez. Aktivität des Glykols und der spez. Aktivität (unter dem „Flow-Counter“ 47×10^4 ipm/mM) des eingesetzten Allyläthers lässt sich die Ausbeute an dem durch Photolyse gewonnenen C-Allylphenol zu 1,4% berechnen (bezogen auf eingesetzten Allyläther). In einem Vorversuch mit inaktivem Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-äther liess sich nach 20 Std. Belichtung das 1,2-Dioxy-3(3',5'-dimethyl-4-methoxyphenyl)-propan in etwa 1,4% Ausbeute isolieren.

In einem anderen Versuch haben wir eine Lösung von 2,005 g Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-äther in 28 ml Isopropanol belichtet. Die UV.-Lampe tauchte dabei mit ihrem wirksamen Teil in die Lösung ein; diese wurde mit Stickstoff gerührt und aussen durch Leitungswasser gekühlt. Der Umsatz wurde halbquantitativ kolorimetrisch an Hand der *Gibbs*-schen⁴⁾ Farbreaktion verfolgt. Die Eichkurve hat man mit 2,6-Dimethylphenol bestimmt.

Zeit in Minuten	20	50	130	190	250	330	440
% „2,6-Dimethylphenol“	5,2	7,9	9,4	10,7	12,3	14,8	15,4

Die grünelbe Lösung, aus der sich etwas Harze ausgeschieden hatten, wurde mit Wasser verdünnt und mit Petroläther extrahiert. Die mit Wasser gewaschene Petrolätherphase hat man anschliessend mit einer Lösung von 20 g {NaOH} in 100 ml Wasser erschöpfend ausgeschüttelt, und wie üblich weiter aufgearbeitet. Die alkalilösliche Fraktion gab durch Destillation 920 mg Destillat (im wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial darstellend) und 462 mg hochsiedenden Rückstand. Die alkalilösliche Fraktion lieferte durch Destillation bei 10 mm 170 mg (11%) krist. Destillat und 42 mg Rückstand. Das Destillat schmolz nach dem Umlösen aus Äther-Pentan bei 38—40°. Misch-Smp. mit 2,6-Dimethylphenol ebenso.

Zusammenfassung.

Bei der Photolyse (25°) von ¹⁴C-Allyl-(2,6-dimethylphenyl)-äther mit 97,4 % der Radioaktivität im γ -C-Atom des Allylrestes entstand neben 2,6-Dimethylphenol in 1,4-proz. Ausbeute 2,6-Dimethyl-4-allylphenol, in dem die Radioaktivität auf das α - und das γ -C-Atom ungefähr gleichmässig verteilt ist.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Helv. **36**, 496 (1953).

²⁾ Helv. **36**, 489 (1953).

³⁾ Mittlerer Fehler des Mittelwertes.

⁴⁾ H. O. Gibbs, J. Biol. Chem. **72**, 652 (1927); E. J. Theviault, Ind. Eng. Chem. **21**, 343 (1929).