

### 131. Über den Mechanismus der *para*-Claisen-Umlagerung. Zur Kenntnis der Claisen-Umlagerung IV

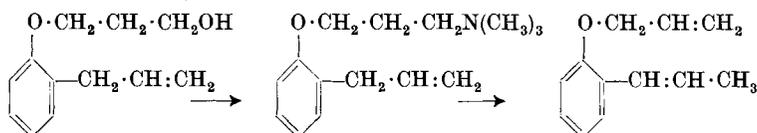
von K. Schmid, W. Haegele und H. Schmid.

(21. IV. 54.)

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)2)</sup> haben wir über die *para*-Claisen-Umlagerung von radioaktiv indiziertem 2,6-Diallylphenylallyläther zu 2,4,6-Triallylphenol berichtet, wobei die Reaktion über ein Zwischenprodukt verläuft, in dem die drei Allylreste einander äquivalent geworden sind. Im folgenden möchten wir nun die inzwischen erweiterten Versuche ausführlich beschreiben<sup>3)</sup>.

Ausgehend vom 3-Chlorpropanol-(1)-[1-<sup>14</sup>C]<sup>4)</sup> wurde über das Trimethyl-[3-phenoxy-propyl]-ammonium-jodid-[1-<sup>14</sup>C] vom Smp. 172–173° 3-Phenoxy-propen-(1)-[1-<sup>14</sup>C](I) gewonnen, das man thermisch im Hochvakuum in 2-Allylphenol (3-[2'-Oxyphenyl]-propen-(1)-[3-<sup>14</sup>C]) (III) umwandelte. Zur Kontrolle der Markierung hat man dessen Methyläther IV über das krist. Glykol V zum Formaldehyd VI abgebaut, der, in Übereinstimmung mit J. P. Ryan & P. R. O'Connor<sup>5)</sup>, die diese ortho-Umlagerung schon früher untersucht haben, praktisch frei von Aktivität war. Durch O-Allylierung von III entstand 2-Allylphenylallyläther IX und daraus radioaktives 2,6-Diallylphenol XI. Die vor- und nachstehend beschriebenen Allylderivate sind schon von L. Claisen<sup>6)</sup> hergestellt worden. Um Radikalreaktionen möglichst auszuschliessen, haben wir die Umlagerungen mit den frisch über Aluminiumoxyd filtrierten Allyläthern im Hochvakuum in Diäthylanilin bei tieferen Temperaturen vorgenommen. Die Produkte wurden durch Brechungsindices, UV.-Spektren (Fig. 1) und Analysen auf ihre Reinheit kontrolliert.

Wir haben auch versucht, 2-Allylphenylallyläther (IX), ausgehend von 2-Allylphenol und  $\beta$ -Chlorpropanol, auf dem nachfolgenden Wege zu bereiten:



<sup>1)</sup> Exper. 9, 414 (1953).

<sup>2)</sup> H. Schmid, Angew. Ch. 66, 108 (1954) (Vortragsreferat).

<sup>3)</sup> Da die Anzahl der Radioaktivitätsmessungen erhöht wurde, erfahren manche Zahlen gegenüber denjenigen der vorläufigen Mitteilung geringfügige, aber bedeutungslose Änderungen.

<sup>4)</sup> H. Schmid & K. Schmid, Helv. 35, 1879 (1952).

<sup>5)</sup> Am. Soc. 74, 5866 (1952).

<sup>6)</sup> A. 418, 69 (1919).

Beim *Hofmann*'schen Abbau der quartären Base entstand aber durch Wanderung der Doppelbindung 2-Propenylphenyl-allyläther, wie aus Brechungsindex, Analyse, Hydrierung und Spektrum (Fig. 1) hervorgeht.

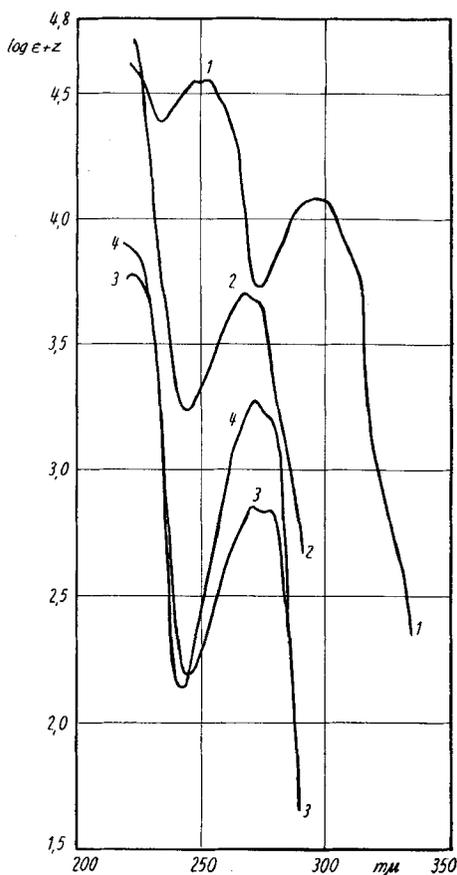


Fig. 1.

UV.-Spektren in 96-proz. Alkohol.

Kurve 1: 2-Propenylphenyl-allyläther,  $Z = 0,5$ .

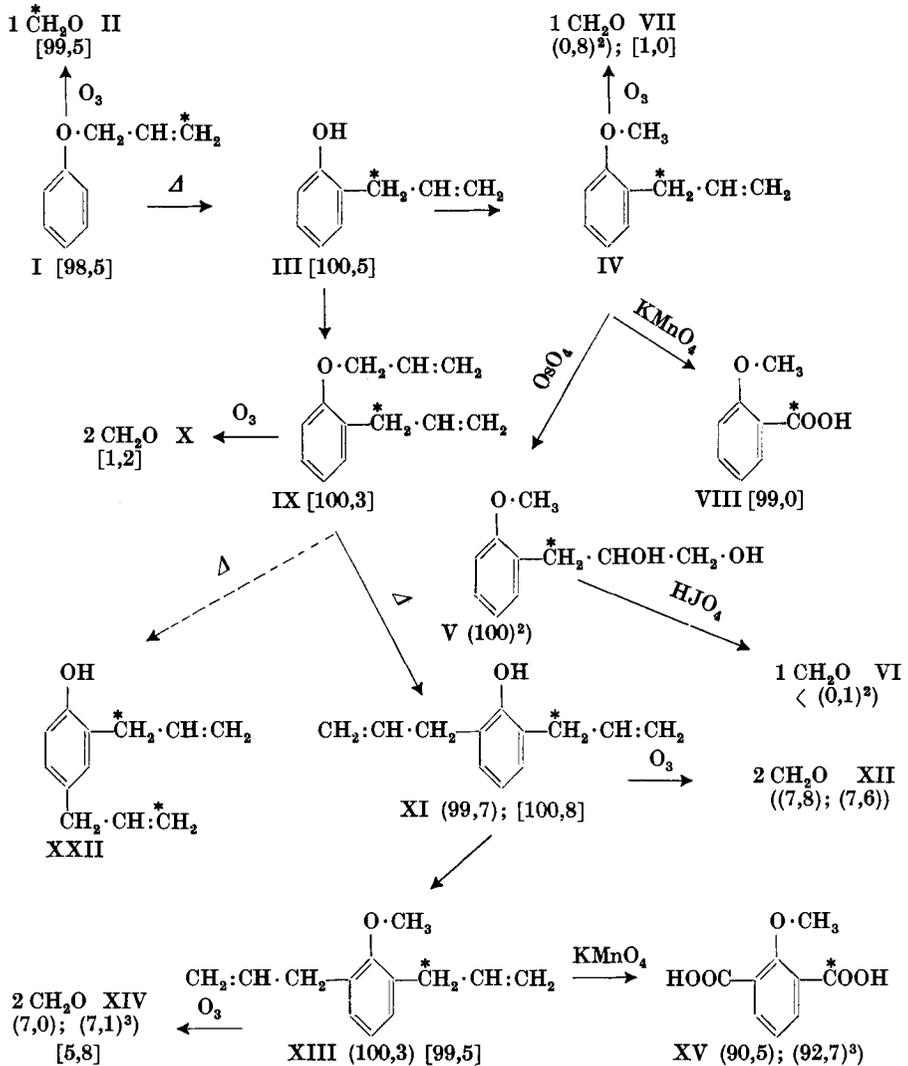
Kurve 2: 2,6-Diallylphenyl-allyläther (XVI),  $Z = 1,0$ .

Kurve 3: 2,4,6-Triallylphenyl-methyläther (XIX),  $Z = 0$ .

Kurve 4: 2-Allylphenyl-allyläther (IX),  $Z = 0$ .

Die radioaktiven Präparate gaben innerhalb der Fehlergrenzen identische Kurven.

Die weiteren Umsetzungen des signierten 2,6-Diallylphenols XI sowie die Abbaureaktionen sind in der Formelzusammenstellung aufgeführt. Zur Lokalisierung der Radioaktivität hat man die Äther (Methyl- oder Allyläther) der Allylphenole bei  $-80^{\circ}$  in Essigester bis zum Auftreten einer erkennbaren Blaufärbung ozonisiert. Die aufgenommene Ozonmenge entsprach dabei ziemlich genau der berechneten.

Formelzusammenstellung mit Isotopenverteilung<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die einzelnen Substanzen wurden nass verbrannt und die Kohlensäure als Bariumcarbonat ausgezählt. Die Zahlen in runder Klammer (erste Versuchsreihe) bedeuten prozentuale Aktivität der durchschnittlichen molaren Aktivität = (100); ( $2,718 \times 10^6$  ipm/mM) der Verbindungen XI, XIII, XVI und XIX. Die Zahlen in eckiger Klammer (zweite Versuchsreihe) sind prozentuale Aktivitäten der durchschnittlichen molaren Aktivität = [100]; ( $3,005 \times 10^6$  ipm/mM) der Stoffe I, III, IX, XI und XIII. Reproduzierbarkeit der angegebenen Zahlenwerte (Verbrennungen, Herstellen der Platten und Aktivitätsmessungen eingeschlossen) etwa  $\pm 2\%$  bei den hohen,  $\pm 3\text{--}5\%$  bei den niedrigen Aktivitäten.

<sup>2)</sup> Direktplatten.

<sup>3)</sup> Ergebnisse von zwei unabhängigen Abbaueversuchen.



führt. Es zeigte sich, dass die aus XI und XIII stammenden 2 Mol Formaldehyd XIV und XII eine unerwartet hohe Aktivität besitzen. Dementsprechend besass die aus XIII erhaltene, reine 2-Methoxyisophtalsäure (XV) nur  $91,6 \pm 2\%$  der Aktivität der Allylverbindungen. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei der thermischen Umwandlung von IX nicht nur XI, sondern auch  $8,4 \pm 2\%$  2,4-Diallylphenol entsteht. Letzteres müsste, wie später gezeigt wird, die in XXII aufgeführte Isotopenverteilung besitzen. Nach der Aktivität des Formaldehyds XIV sollten, nach Abzug des Blindwertes von  $1,2\%$ ,  $11,7\%$  2,4-Diallylphenol vorhanden sein. In einer zweiten Versuchsreihe (Zahlen in eckiger Klammer), die ihren Ausgang von demselben Präparat I nahm, das für die erste Serie verwendet wurde, haben wir die Radioaktivität aller Zwischenprodukte gemessen. Erst beim 2,6-Diallylphenol (XI) beobachtete man eine den Blindwert deutlich übersteigende Aktivität des Formaldehyds, die  $9,2\%$  2,4-Diallylphenol entsprechen würde. Der auf zwei Mol Formaldehyd etwa  $1\%$  ausmachende Aktivitätsunterschied der beiden Formaldimedone XIV mag z. T. auf etwas verschiedene experimentelle Versuchsbedingungen zurückzuführen sein. Die radioaktiven Allylverbindungen konnten der kleinen Ansätze wegen nur durch Kugelrohr-Vakuumdestillation gereinigt werden. Da die beiden Diallylphenole eng beieinanderliegende Siedepunkte besitzen (XI: Sdp.  $256-257^{\circ}/770(?)$  mm, XXII: Sdp.  $266-268^{\circ}/750$  mm)<sup>1)</sup>, ist auf diese Weise eine Trennung der Isomeren oder eine nennenswerte Verschiebung des Isomerenverhältnisses fast ausgeschlossen. Dies trifft auch für die Äther zu; Methyläther XIII und Allyläther XVI geben Formaldehyd von praktisch identischer Aktivität, während die Aktivität des Formaldehyds XII aus dem Phenol XI aus dem früher angeführten Grunde etwas ( $0,5\%$ ) zu hoch liegt; die molare Radioaktivität der drei Allylverbindungen ist innerhalb der Fehlergrenze gleich.

In günstig gelagerten Fällen ist schon wiederholt die Beobachtung gemacht worden, dass gewisse 2-substituierte Aryl-allyläther zu 20–40% nach para umlagern können, obwohl eine unbesetzte ortho-Stellung zur Verfügung steht<sup>2)</sup>. Das Verhältnis o-Allylphenol : p-Allylphenol im resultierenden Phenolgemisch wird u. a. auch von der Natur des orthoständigen Substituenten abhängen.

<sup>1)</sup> L. Claisen, A. **418**, 69 (1919).

<sup>2)</sup> Z. B. liefert Brenzkatechin-monoallyläther ein Gemisch von 1,2-Dioxy-3-allylphenol und 1,2-Dioxy-4-allylphenol im Verhältnis 5:4 (*Sin-iti Kawai*, C. **1926**, I, 3144; *W. H. Perkin jun. & V. M. Trikojus*, Soc. **1927**, 1663). Pyrogallol-methylen-allyläther liefert 80% 2-Oxy-3,4-methylenedioxy-allylbenzol neben 20% 2,3-Methylenedioxy-4-oxy-allylbenzol (*W. Baker, A. R. Penfold & J. L. Simonsen*, Soc. **1939**, 439). Aus Salicylsäure-allyläther entstehen 64% 3-Allylsalicylsäure und 23% 2-Allylphenol (*D. S. Tarbell & J. W. Wilson*, Am. Soc. **64**, 607 (1942)). Im letzten Fall erfolgt die Eliminierung von CO<sub>2</sub> rascher als die Wanderung des Allylrestes an die para-Stellung.

Der Aktivitätsunterschied der Formaldimedone XX und XVII von 22,4 % (bei Berücksichtigung der durch den Ozonisierungs-Blindwert bedingten Korrektur 22,6 %) beweist, dass bei der Umlagerung XVI  $\rightarrow$  XVIII nicht der O-Allylrest allein, sondern teilweise auch die 2- und 6-ständige C-Allylgruppe an das Kohlenstoffatom 4 gewandert sind. Alle Beobachtungen und namentlich die Resultate von Experimenten mit dem radioaktiven 2,6-Dimethylphenyl-allyläther<sup>1)</sup> zeigen, dass für die thermische *Claisen*-Umlagerung nur ein einziger intramolekularer Mechanismus wichtig ist. Bei der Umlagerung von XVI muss daher ein Intermediärprodukt XXIIIa bzw. XXIIIb auftreten, in welchem C-Allyl- und O-Allylreste einander äquivalent geworden sind. Da die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von XXIIIa und XXIIIb gleich gross ist und unser 2,6-Diallylphenyl-allyläther XVI 91,6-prozentig ist, müsste das  $\gamma$ -C-Atom des 4-ständigen Allylrestes in XVIII ohne Berücksichtigung eines allfälligen Isotopieeffektes  $22,9 \pm 0,5\%$ <sup>2)</sup> der Gesamtradioaktivität enthalten, wenn die C-Allylreste mit Inversion wandern. Der gefundene Wert (22,4–22,6 %) stimmt damit gut überein.

Würden diese Reste als mesomere Allylionen oder, wie es z. B. bei der photolytischen Umlagerung von 2,6-Dimethylphenyl-allyläther der Fall ist<sup>3)</sup>, als Allylradikale wandern, so würde sich ein Wert von 11,5% berechnen.

Bei der die ortho-Umlagerung begleitenden para-Umlagerung von 2-Allylphenyl-allyläther IX muss entsprechend das Intermediärprodukt XXV auftreten. Die Aktivität im resultierenden 2,4-Diallylphenol XXII ist zur Hälfte auf das  $\alpha$ -C-Atom des 2- und zur Hälfte auf das  $\gamma$ -C-Atom des 4-ständigen Allylrestes verteilt.

Die Ozonisierungsergebnisse finden eine Bestätigung im beobachteten Aktivitätsunterschied der 2-Methoxy-isophthalsäure (XV) und des Methoxytrimesinsäure-trimethylesters XXI. Letzterer entsteht durch Oxydation von 2,4,6-Triallylphenyl-methyläther (XIX), der nicht nur aus XI, sondern auch aus XXII stammt. Seine Aktivität muss daher  $72,9 \pm 1,5\%$ <sup>4)</sup> bzw.  $72,0 \pm 1,5\%$ <sup>5)</sup> betragen, je nachdem, ob die Aktivität von XV oder XIV als Berechnungsgrundlage genommen wird. Die gefundene Aktivität von  $70,0 \pm 1,5\%$  stimmt damit leidlich gut überein.

Auf ganz andere Weise haben kürzlich *Conroy & Firestone*<sup>6)</sup> das Cyclohexadienon-Zwischenprodukt bei der para-*Claisen*-Umlagerung nachweisen können: Bei der Umlagerung von 2,6-Dimethylphenyl-

<sup>1)</sup> H. Schmid & K. Schmid, *Helv.* **36**, 489 (1953).

<sup>2)</sup> Nimmt man die Aktivität des Formaldehyds XIV als Berechnungsgrundlage, so resultiert ein Wert von 22,1%.

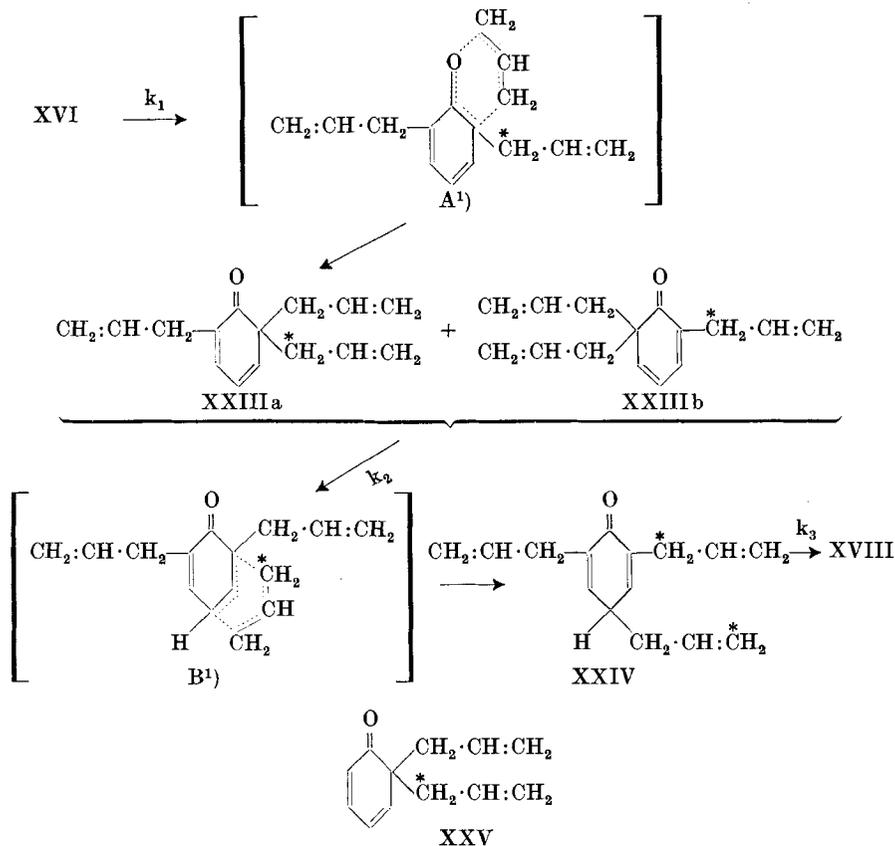
<sup>3)</sup> K. Schmid & H. Schmid, *Helv.* **36**, 689 (1953).

<sup>4)</sup> Gemäss:  $91,8 - 22,9 + 4,2\%$ .

<sup>5)</sup> Gemäss:  $88,3 - 22,1 + 5,8\%$ .

<sup>6)</sup> H. Conroy & R. A. Firestone, *Am. Soc.* **75**, 2530 (1953).

allyläther in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid oder bei der Einwirkung der letzteren auf anreagierten 2,6-Dimethylphenyl-allyläther liess sich nämlich in 6,3- bzw. 2-proz. Ausbeute das XXIII entsprechende Dienaddukt fassen.



Da die thermische para-Umlagerung, wie Kreuzversuche mit radioaktivem 2,6-Dimethylphenyl-allyläther gezeigt haben<sup>2)</sup>, streng intramolekular verläuft und da bei der Reaktion von XVI der 2- bzw. 6-ständige Allylrest nach 4 unter Inversion wandert, ist anzunehmen, dass die Stufe XXIII  $\rightarrow$  XXIV einen 6-gliedrigen, cyclischen Zwischenzustand B durchschreitet, in welchem die Bindungen gleichzeitig gelöst und geknüpft werden. In solchen ungesättigten Bicyclo-[1,3,3]-Systemen, die keine vollen am Brückenkopf lokalisierten  $\pi$ -Elektronenpaare besitzen, scheint die *Bredt'sche Regel*<sup>3)</sup> nicht mehr zu gelten; wie

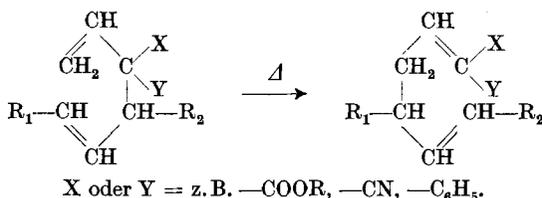
<sup>1)</sup> Es sind hier nur die für die Radioaktivitätsverteilung interessierenden Zwischenzustände eingezeichnet.

<sup>2)</sup> H. Schmid & K. Schmid, Helv. 36, 489 (1953).

<sup>3)</sup> J. Bredt, A. 437, 1 (1924).

Prelog, Ruzicka und Mitarbeiter gezeigt haben<sup>1)2)</sup>, verliert die Regel auch bei Bicyclo-[1,3,X]-Alkenen mit am Brückenkopf lokalisierter Doppelbindung ihre Gültigkeit, wenn  $X \geq 5$  ist.

Die Reaktion XXIII  $\rightarrow$  XXIV ist offensichtlich nahe verwandt mit der unimolekularen, in reinen Kohlenstoffsystemen des untenstehenden Typs ablaufenden Cope'schen Umlagerung<sup>3)</sup>.



Bei para-Umlagerung gelangt der O-Allylrest ohne Inversion an die p-Stellung<sup>4)5)</sup>, wie namentlich Experimente mit 3-[2',6'-Dimethylphenoxy]-propen-(1)-[1-<sup>14</sup>C] ergeben haben<sup>6)7)</sup>. Früher erhobene<sup>8)</sup>, dazu in Widerspruch stehende Befunde haben sich inzwischen als irrig herausgestellt<sup>9)</sup>. Es folgt somit zwingend, dass der O-Allylrest zuerst mit Inversion über A an die ortho-Stellung wandert. Dieser Schritt entspricht vollkommen der ortho-Claisen-Umlagerung. (Vgl. <sup>4) 6) 10)</sup>). Zusammenfassend lässt sich die für die thermische para-Claisen-Umlagerung einzig wichtige Reaktionsfolge wie folgt wiedergeben: XVI  $\rightarrow$  [A]  $\rightarrow$  XXIII  $\rightarrow$  [B]  $\rightarrow$  XXIV  $\rightarrow$  XVIII. Früher hierfür diskutierte Radikal-<sup>8)</sup> oder  $\pi$ -Komplex-<sup>11)</sup> Mechanismen fallen weg, während ein von Hurd & Pollack<sup>12)</sup> postulierter semiionischer, doppelt quasicyclischer Mechanismus kein Zwischenprodukt XXIII vorsieht.

Mit dem vorgeschlagenen Mechanismus stehen auch weitere Beobachtungen in Einklang. Bei der Umlagerung eines 2,6-disubstituier-ten 4-Carboxy-phenyl-allyläthers wird die freie Carboxylgruppe in Stellung 4 leicht eliminiert, da das XXIV entsprechende Zwischenprodukt eine vinyloge  $\beta$ -Ketosäure ist<sup>13)14)</sup>. Durch asymmetrische In-

<sup>1)</sup> V. Prelog, L. Ruzicka, P. Barman & L. Frenkiel, *Helv.* **31**, 92 (1948).

<sup>2)</sup> V. Prelog, P. Barman & M. Zimmermann, *Helv.* **32**, 1284 (1949).

<sup>3)</sup> A. Cope und Mitarb., *Am. Soc.* **62**, 441 (1940); **63**, 1843, 1852 (1941); **65**, 1999 (1943); **66**, 1684 (1944); **69**, 1893 (1947); **71**, 1589 (1949).

<sup>4)</sup> Vgl. D. S. Tarbell, *Org. React.* II, 1 (1944).

<sup>5)</sup> D. S. Tarbell & J. W. Wilson, *Am. Soc.* **74**, 1066 (1942).

<sup>6)</sup> J. P. Ryan & P. R. O'Connor, *Am. Soc.* **74**, 5866 (1952).

<sup>7)</sup> H. Schmid & K. Schmid, *Helv.* **36**, 489 (1953).

<sup>8)</sup> O. Mumm und Mitarb., *B.* **72**, 100, 1523 (1939).

<sup>9)</sup> S. J. Rhoads, P. Pauling & R. D. Reynold, *Am. Soc.* **75**, 2531 (1953).

<sup>10)</sup> H. Schmid & K. Schmid, *Helv.* **35**, 1879 (1952).

<sup>11)</sup> M. J. S. Dewar, *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, Seite 230, Oxford University Press, London 1949.

<sup>12)</sup> C. D. Hurd & M. A. Pollack, *J. Org. Chem.* **3**, 550 (1938).

<sup>13)</sup> L. Claisen & O. Eisleb, *A.* **401**, 82 (1913).

<sup>14)</sup> D. S. Tarbell & J. W. Wilson, *Am. Soc.* **64**, 1066 (1942).

duktion ist 2,6-Dimethyl-4-( $\alpha,\gamma$ -dimethylallyl)-phenol aus optisch aktivem 2,6-Dimethylphenyl-( $\alpha,\gamma$ -dimethylallyl)-äther noch teilweise optisch aktiv<sup>1</sup>). Interessant ist in diesem Zusammenhang die Feststellung von *Hart & Eleuterio*<sup>2</sup>), dass die optisch aktive  $\alpha$ -Phenyläthyl-Gruppe in  $\alpha$ -Phenyläthyl-phenyläthern bei der thermischen Umlagerung zu o- und p- $\alpha$ -Phenyläthyl-phenolen nur zum Teil racemisiert. In den optisch aktiven Phenolen hat die  $\alpha$ -Phenyläthylgruppe ihre Konfiguration beibehalten.

*Tarbell & Kincaid*<sup>3</sup>) haben bei der kinetischen Untersuchung der para-Umlagerung von 2,6-Dimethylphenyl-allyläther ihre Daten im Sinne einer Reaktion erster Ordnung ausgewertet, wobei sich eine Aktivierungsenergie von 30,3 cal/Mol und eine Aktivierungsentropie von -10,1 Entropieeinheiten ergab. Für die am 4-Methylphenylallyläther studierte ortho-Umlagerung fanden die Autoren Werte von 33,1 cal/Mol bzw. -9,5 Entropieeinheiten<sup>4</sup>). Die nahe Übereinstimmung deutet darauf hin, dass die langsame Reaktion für beide Umlagerungen dieselbe ist, was mit ihren angenommenen Mechanismen verträglich ist: Von den drei durch die Geschwindigkeits-Konstanten  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  beschriebenen Stufen der para-Umlagerung ist die Enolisierung ( $k_3$ ) zweifellos die rascheste und wird durch Geschwindigkeitsmessungen nicht erfasst<sup>3</sup>). Die Versuche von *Conroy & Firestone*<sup>5</sup>) zeigen aber, dass das Verhältnis  $k_2/k_1$  ( $T = 200^\circ$ ) höchstens 30-50<sup>6</sup>) betragen kann. Die para-Umlagerung ist somit als Folge von zwei monomolekularen Reaktionen zu behandeln. Eine entsprechende kinetische Analyse steht noch aus.

Herrn Prof. *P. Karrer* danken wir herzlich für das Interesse, das er der vorliegenden Arbeit entgegenbrachte. Der *Schweiz. Studienkommission für Atomenergie* und dem *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sprechen wir für die gewährte Unterstützung unseren besten Dank aus.

### Experimenteller Teil<sup>7</sup>).

3-Phenoxy-propen-(1)-[1-<sup>14</sup>C] (I): 3,671 g 3-Chlorpropanol-(1)-[1-<sup>14</sup>C] hat man mit 4,95 g Phenol in 20 ml 10-proz. Natronlauge bei Siedetemp. umgesetzt und wie früher beschrieben<sup>8</sup>) aufgearbeitet. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 5,30 g 3-Phenoxy-propenol-(1)-[1-<sup>14</sup>C], das mit 6,2 ml reinem Thionylchlorid und 1-2 Tropfen Pyridin in das Chlorid umgewandelt wurde. Das rohe Chlorid (5,484 g) wurde durch

<sup>1</sup>) *E. R. Alexander & R. W. Klüber*, Am. Soc. **73**, 4304 (1951). Die aufgeführten Daten erlauben keine sicheren Rückschlüsse auf die Konfiguration der Äther und der Phenole.

<sup>2</sup>) *H. Hart & H. S. Eleuterio*, Am. Soc. **76**, 516, 519 (1954).

<sup>3</sup>) *D. S. Tarbell & J. F. Kincaid*, Am. Soc. **62**, 728 (1940).

<sup>4</sup>) *J. F. Kincaid & D. S. Tarbell*, Am. Soc. **61**, 3085 (1939).

<sup>5</sup>) *H. Conroy & R. A. Firestone*, Am. Soc. **75**, 2530 (1953).

<sup>6</sup>) Berechnet für die Annahme, dass die Konzentration des Cyclohexadienon-Zwischenproduktes maximal 2% bzw. 4% erreicht.

<sup>7</sup>) Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt. Das Leichtbenzin bzw. der Petroläther war ausfraktioniert; Sdp. < 40°.

<sup>8</sup>) *Helv.* **35**, 1880 (1952); **36**, 489 (1953).

24-stündiges Erwärmen mit 16 g Natriumjodid in wasserfreiem Aceton in das Jodid umgewandelt, welches mit 15 ml absolutem Alkohol und 5 g wasserfreiem Trimethylamin im verschlossenen Rohr zunächst 40 Std. bei 20° und dann 8 Std. bei 100° umgesetzt wurde. Nach dem Umlösen aus Alkohol (Norit) erhielt man 9,56 g (76,5% bezogen auf eingesetztes 3-Chlorpropanol-(1)) Trimethyl-[3-phenoxy-propyl]-ammonium-jodid-[1-<sup>14</sup>C] vom Smp. 172–173°. 9,5 g des quartären Jodids hat man in 150 ml Wasser mit frisch bereitetem Silberhydroxyd (aus 19 g Silbernitrat) 8 Std. mittels eines Vibrators verrührt. Anschließend hat man filtriert und das Filtrat bei 35° im Vakuum eingedampft und dann langsam auf etwa 160° erhitzt. Das in Äther aufgenommene Destillat wurde mit 2-n.-Lauge, verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonat gewaschen, getrocknet und vorsichtig vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wurde in Pentan gelöst und über 250 g Aluminiumoxyd (*Brockmann*) filtriert. Nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen im Hochvakuum erhielt man 3,46 g (87,5%) 3-Phenoxy-propen-(1)-[1-<sup>14</sup>C].  $n_D^{20} = 1,5206$ . Ein durch Destillation bei 72–74°/10 mm gereinigtes inaktives Präparat besass  $n_D^{20} = 1,5209^1$ .

3-[2'-Oxy-phenyl]-propen-(1)-[3-<sup>14</sup>C] (III): 2,65 g radioaktiven Phenylallyläther hat man mit 2,22 g inaktivem Material verdünnt und im Hochvakuum unter Lichtausschluss 6 Std. auf 170° und 6 Std. auf 200° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man durch Destillation bei 104°/14–15 mm 4,294 g (88,5%) 2-Allylphenol,  $n_D^{20} = 1,5428$ . Aus dem Destillationsrückstand liessen sich durch Kugelrohrdestillation noch weitere 0,257 g gewinnen. Totalausbeute an 3-[2'-Oxyphenyl]-propen-(1)-[3-<sup>14</sup>C] 93,5%.

3-[2'-Methoxy-phenyl]-propen-(1)-[3-<sup>14</sup>C] (IV): 210 mg obiger Verbindung hat man mit 415 mg inaktivem Material verdünnt und unter Rühren im Verlauf von 4 Std. bei 90° portionenweise mit 2,6 g Kalilauge in 6 ml Wasser und 2,95 g Dimethylsulfat versetzt. Nach 12-stündigem Stehen hat man mit Petroläther aufgearbeitet und den mit 15-proz. Lauge gewaschenen und getrockneten Auszug über Aluminiumoxyd filtriert. Der farblose Äther wurde bei 90–95° (Luftbad) und 10 mm destilliert. Ausbeute 641 mg (93%).

$C_{10}H_{12}O$  (148,20) Ber. C 81,04 H 8,16% Gef. C 81,23 H 8,02%

1,2-Dioxy-3-[2'-methoxyphenyl]-propan-[3-<sup>14</sup>C] (V): 446 mg des voranstehenden Methyläthers in 10 ml Äther liess man 20 Std. mit 760 mg Osmiumtetroxyd und 0,6 ml trockenem Pyridin reagieren. Das Addukt wurde mit 1,1 g Mannit und 0,25 g Natronlauge wie üblich zerlegt und aufgearbeitet. Das Glykol destillierte bei 100–110° (Luftbad) und 0,1 mm (430 mg; 78%). Smp. nach mehrmaligem Umlösen aus Äther-Petroläther 60–61,5°<sup>2)</sup>.

260 mg des Glykols in 10 ml Wasser hat man mit 300 mg Perjodsäure wie früher beschrieben<sup>3)</sup> abgebaut. Man erhielt 354 mg (85%) Formaldimedon, das mehrmals aus Alkohol umkristallisiert wurde. Smp. 189° (aus Formaldehyd VI).

3-[2'-Allyloxyphenyl]-propen-(1)-[3-<sup>14</sup>C] (IX): 4,341 g radioaktives 2-Allylphenol, 1,30 g Natronlauge in 6 ml Aceton und 6 ml Wasser hat man unter Rühren tropfenweise mit 5,10 g reinem Allylbromid versetzt und 5 Std. auf 80–90° erwärmt. Nach 16 Std. bei 20° hat man mit Petroläther extrahiert und den Extrakt mit 20-proz. Natronlauge, Wasser, verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und getrocknet. Die über Aluminiumoxyd (*Brockmann*) filtrierte Lösung hinterliess 4,56 g (81%) öligen Rückstand. Sdp. 108–109°/11 mm.  $n_D^{20} = 1,5231$ .

$C_{12}H_{14}O$  (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,62 H 8,22%

<sup>1)</sup> C. D. Hurd & L. Schmerling, Am. Soc. **59**, 107 (1937), geben  $n_D^{21} = 1,5208$  an.

<sup>2)</sup> J. P. Ryan & P. R. O'Connor (Am. Soc. **74**, 5866 (1952)) geben den Smp. 62–63° an.

<sup>3)</sup> Helv. **35**, 1880 (1952); **36**, 489 (1953).

Radioaktives 2, 6-Diallylphenol (XI): 4,56 g des vorstehenden Allyläthers hat man mit 2,985 g inaktivem Material verdünnt und mit 8 ml reinem Diäthylanilin im Hochvakuum eingeschmolzen. Nach 7-stündigem Erhitzen auf 200° hat man das Reaktionsgut in Petroläther aufgenommen, das Diäthylanilin mit verd. Schwefelsäure herausgewaschen und nach dem Trocknen der Petrolätherlösung das Diallylphenol mit *Claisen-Lauge* extrahiert. Der mehrmals mit Petroläther gewaschene Alkaliauszug wurde unter guter Kühlung mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man durch Destillation im Kragenkolben bei 129–130° und 12,5 mm 6,061 g (80,5%) 2,6-Diallylphenol. Aus dem Destillationsrückstand liessen sich durch Kugelrohr-Destillation weitere 787 mg gewinnen (Totalausbeute 91%).  $n_D^{20} = 1,5389$ . Inaktives Material zeigte  $n_D^{20} = 1,5392$ . Das Präparat enthält, wie aus dem Abbau hervorgeht, wahrscheinlich einige Proz. 2,4-Diallylphenol (siehe theoretischer Teil). Dasselbe trifft für die nachstehend beschriebenen Derivate des 2,6-Diallylphenols zu. Umlagerung von 2-Allylphenyl-allyläther ohne Diäthylanilin gab nur 72% Diallylphenol. Es hinterblieb ein beträchtlicher Destillationsrückstand.

$C_{12}H_{14}O$  (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,94 H 7,98%

Radioaktiver 2, 6-Diallylphenyl-methyläther (XIII): 775 mg 2,6-Diallylphenol hat man mit 6,4 g ausgeglühtem Kaliumcarbonat und 3,2 g Methyljodid in 20 ml trockenem Aceton 48 Std. unter Lichtausschluss zum Sieden erhitzt. Anschliessend wurde mit Wasser versetzt, mit Leichtbenzin extrahiert und die organischen Auszüge mit *Claisen-Lauge*, Wasser, verd. Salzsäure und Kochsalzlösung gewaschen. Das farblose Öl wurde bei 110–120° (Luftbad) und 10 mm destilliert. Ausbeute 801 mg (96%).

$C_{13}H_{16}O$  (188,26) Ber. C 82,93 H 8,57% Gef. C 83,12 H 8,47%

Radioaktiver 2,6-Diallylphenyl-allyläther (XVI): 5,434 g 2,6-Diallylphenol-<sup>14</sup>C in einer Lösung von 720 mg Natrium in 20 ml absolutem Alkohol hat man unter Rühren bei 90° mit 4,75 g frisch destilliertem Allylbromid tropfenweise versetzt. Man hielt 5 Std. bei 90° und 16 Std. bei 25°. Anschliessend wurde mit Leichtbenzin extrahiert und der Leichtbenzinauszug nach dem Waschen mit *Claisen-Lauge* in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach dem Filtrieren über Aluminiumoxyd erhielt man 5,402 g (81%) farbloses Öl. Zur Reinigung wurde im Kugelrohr im Hochvakuum destilliert.  $n_D^{20} = 1,5229$ .

$C_{15}H_{18}O$  (214,29) Ber. C 84,07 H 8,47% Gef. C 84,35 H 8,44%

Inaktives Material, das vorher auf dieselbe Weise gewonnen wurde, gab folgende Daten: Sdp. 78–81°/0,2 mm. Gef. C 83,92 H 8,39%.  $n_D^{20} = 1,5226$ .

22,0 mg Substanz in 5 ml Eisessig nahmen mit 15 mg 30-proz. Pd-Norit-Katalysator bei 21,8° und 716 mm Druck 7,85 ml (2,94 Mol.) Wasserstoff auf.

Radioaktives 2,4,6-Triallylphenol (XVIII): 2,90 g 2,6-Diallylphenyl-allyläther-<sup>14</sup>C und 3 ml Diäthylanilin wurden nach dem Einschmelzen im Hochvakuum 5 Std. auf 200° erhitzt. Nun wurde in Petroläther aufgenommen und das Phenol nach dem Entfernen des Diäthylanilins mit *Claisen-Lauge* herausgeholt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde bei 85–95° (Luftbad) unter 0,1 mm destilliert. Ausbeute an Triallylphenol 2,302 g (80%); es hinterblieb etwas Rückstand. Bei einem Vorversuch mit inaktivem Material fand man den Sdp. 94°/0,1 mm.  $n_D^{20} = 1,5408$ .

Radioaktiver 2,4,6-Triallylphenyl-methyläther (XIX): 2,302 g Radioakt. 2,4,6-Triallylphenol wurden mit 8,5 g Methyljodid, 16 g ausgeglühtem Kaliumcarbonat in 50 ml Aceton 40 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach der Zugabe von Wasser wurde in Leichtbenzin aufgenommen und nach dem Ausschütteln mit *Claisen-Lauge* wie üblich aufgearbeitet. Der über Aluminiumoxyd filtrierte Äther wurde bei 75–85° (Luftbad) und 0,15 mm destilliert. Ausbeute an farblosem Öl 2,417 g (97,5%).  $n_D^{20} = 1,5255$ .

$C_{16}H_{20}O$  (228,32) Ber. C 84,16 H 8,83% Gef. C 84,18 H 8,86%

Bei inaktivem Material wurden gefunden: Gef. C 83,92 H 8,88%.  $n_D^{20} = 1,5255$ .

Ozonabbau der Allylverbindungen: 150–250 mg Substanz wurden in 10 ml reinstem Essigester (Analar, p. A., über ausgeglühtem Kaliumcarbonat destilliert und ausfraktioniert) gelöst und in diese Lösung bei  $-80^{\circ}$  bis zum Auftreten einer gerade erkennbaren Blaufärbung mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 ml/Min. ein 1,5-proz. Ozon-Sauerstoff-Strom geleitet. Das Ozongemisch passierte vorher noch eine auf  $-80^{\circ}$  gehaltene Kühlfalle. Die Blaufärbung des Reaktionsgemisches trat stets nach der Aufnahme von 95–105% der berechneten Ozonmenge auf. Anschliessend wurde sofort mit 10 ml ausgekochtem Wasser, einer Spatelspitze elektrolytischen Zinkstaubes und einer Spur Silbernitrat und Hydrochinon versetzt und  $\frac{1}{2}$  Std. unter Rückfluss zum Sieden erwärmt. Nun wurde abfiltriert, mit Äther nachgewaschen, im Filtrat die organische Phase abgetrennt und diese mehrmals mit kleinen Portionen Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wässerigen Auszüge hat man noch zweimal mit Äther gewaschen und dann mit der berechneten Menge Dimedon, gelöst in wenig Alkohol,  $\frac{1}{2}$  Std. auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Nach längerem Stehen in der Kälte wurde abgesaugt und das Formaldimedon aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 50–70%. Zur Reinigung wurde bis zur konstanten Aktivität bei  $130-140^{\circ}$  (Luftbad) im Hochvakuum sublimiert und abwechselnd aus Essigester und Alkohol umgelöst. Smp.  $188-189^{\circ}$ . Ozonierung des verwendeten Essigesters gab höchstens Spuren von Formaldimedon.

2-Methoxy-benzoessäure (VIII): 310 mg radioaktiver 2-Allylphenyl-methyläther IV hat man in 25 ml Wasser, das 117 mg Kalilauge enthielt, unter Rühren mittels eines Vibromischers zuerst bei  $20^{\circ}$ , dann bei  $95-100^{\circ}$  mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Nach der Aufnahme von 44 ml Permanganat wurde abgekühlt, mit  $\text{SO}_2$  entfärbt, mit Ammoniumsulfat gesättigt, mit Schwefelsäure auf kongosaure Reaktion gebracht und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, in der Wärme mit überschüssiger Calciumchlorid-Lösung versetzt und nach längerem Stehen ausgefallenes Calciumoxalat abfiltriert. Das Filtrat hat man mit Kaliumchlorid gesättigt, angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt gab durch Destillation bei  $100-105^{\circ}$  (Luftbad) und 0,04 mm ein kristallisierendes Öl, das durch öfteres Umlösen aus Äther-Petroläther und Aceton-Petroläther 126 mg der bei  $100-101^{\circ}$  schmelzenden 2-Methoxybenzoessäure gab. Literatur-Smp.  $100,5^{\circ}$  <sup>1)</sup>.

2-Methoxy-isophtalsäure (XV): 395 mg radioaktiven 2,6-Diallylphenyl-methyläther XIII hat man in 25 ml 1-proz. Kalilauge suspendiert und unter kräftigem Rühren mittels eines Vibrators bei  $90-95^{\circ}$  bis zur Stabilität 4-proz. wässrige Kaliumpermanganatlösung zutropfen lassen. Nach der Zugabe von 80 ml (ber. 89 ml) blieb die rötliche Farbe für 2 Std. bestehen. Unter Kühlung wurde nun mit  $\text{SO}_2$ -Gas entfärbt, mit Ammoniumsulfat gesättigt, mit Schwefelsäure angesäuert und 4 Std. mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde in wenigen Tropfen Methanol gelöst und mit Diazomethan versetzt. Durch Destillation bei  $100^{\circ}/12$  mm entfernte man Leichtflüchtiges; durch nachfolgende Destillation bei  $110-120^{\circ}$  (Luftbad) und 0,05 mm erhielt man 186 mg Öl (neben wenig Vorlauf und viskosem Rückstand). Die Hauptmenge wurde mit 5-proz. methanolischer Kalilauge  $\frac{1}{2}$  Std. auf  $80^{\circ}$  erhitzt, mit 3 ml Wasser versetzt und im Vakuum auf etwa 2,5 ml eingedampft. Nach dem Versetzen mit festem Kaliumchlorid wurde angesäuert und nach längerem Stehen bei  $4^{\circ}$  die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und diese mit kalter, schwach saurer Kaliumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde mit trockenem Äther ausgekocht, filtriert und der Äther eingedampft. Aus dem Ätherrückstand erhielt man nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton-Petroläther 62 mg 2-Methoxy-isophtalsäure vom Smp.  $219-221^{\circ}$  <sup>2)</sup>.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$  (196,15) Ber. C 55,11 H 4,11% Gef. C 55,00 H 4,37%

Bei einem ähnlich ausgeführten zweiten Versuch erhielt man aus 510 mg 2,6-Diallylphenyl-methyläther XIII nach Sublimation bei  $140-160^{\circ}$  (Luftbad) unter 0,05 mm

<sup>1)</sup> A. M. Meldrum & M. S. Shah, Soc. **123**, 1986 (1923).

<sup>2)</sup> Literatur-Smp.  $216-218^{\circ}$ . C. Graebe & H. Kraft, B. **39**, 794 (1906); Smp. der 4-Methoxy-isophtalsäure:  $275-276^{\circ}$ : F. D. Chattaway & F. Calvet, Soc. **1928**, 2913.

80 mg 2-Methoxy-isophtalsäure, die nach dem Umlösen aus Aceton-Petroläther und Äther unter Druck bei 215–217° schmolz.

Methoxy-trimesinsäure-trimethylester (XXI): 451 mg radioaktiven 2,4,6-Triallyl-phenylmethyläther XIX hat man in 50 ml 1-proz. Kalilauge aufgeschlämmt und unter Rühren mittels eines Vibrators zuerst bei 20°, dann bei 90–100° bis zur Stabilität mit 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Aufnahme 131 ml. Aufgearbeitet wurde wie früher. Die rohe Säure hat man mit ätherischer Diazomethanolösung verestert und den Ester bei 150–170° (Luftbad) und 0,03 mm destilliert. Geringer Vor- und Nachlauf. Die Hauptmenge wurde nochmals bei 150–155°/0,04 mm destilliert (150 mg). Smp. nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther, Benzol-Petroläther und Methanol-Wasser 84–85°. Literatur-Smp. 86°<sup>1)</sup>.

$C_{13}H_{14}O_7$  (282,24) Ber. C 55,32 H 5,02% Gef. C 55,24 H 5,12%

3-(o-Allylphenoxy)-propanol-(1): Zu 16,8 g 2-Allylphenol und 5 g Natronlauge in 80 ml Wasser liess man bei 100° im Laufe einer Std. 9,45 g  $\beta$ -Chlorpropanol zutropfen. Nach weiterem Erwärmen für 2 Std. nahm man mit Äther-Petroläther-Gemisch auf. Nach dem Waschen mit 20-proz. Natronlauge, Wasser und verd. Salzsäure wurde wie üblich aufgearbeitet. Sdp. 159–160°/10,5 mm, bzw. 102°/0,1 mm. Ausbeute 17,35 g (89%).

$C_{12}H_{16}O_2$  (192,25) Ber. C 74,97 H 8,39% Gef. C 75,09 H 8,41%

Trimethyl-[3-(o-allylphenoxy)-propyl]-ammonium-jodid: 6,21 g des obenstehenden Alkohols hat man, wie früher beschrieben<sup>2)</sup>, mit Thionylchlorid in das Chlorid umgewandelt. Sdp. 88–89°/0,13 mm. Ausbeute 4,4 g (63%). 3,6 g des Chlorids wurden mit Natriumjodid in Aceton in das Jodid überführt, welches beim Erhitzen mit wasserfreiem Trimethylamin 5,3 g (90%) des im Titel genannten Salzes gab. Smp. nach öfterem Umlösen aus Methanol 166,5°.

$C_{15}H_{24}ONJ$  Ber. C 49,87 H 6,70 N 3,88%  
(361,27) Gef. „ 49,61 „ 6,83 „ 3,67%

2-Propenylphenyl-allyläther: 3,41 g Trimethyl-[3-(o-allylphenoxy)-propyl]-ammonium-jodid löste man in 100 ml Wasser und schüttelte die Lösung 20 Std. mit frisch bereitetem Silberhydroxyd (aus 6 g Silbernitrat). Anschliessend wurde das Filtrat im Vakuum bei 35° eingedampft und der Rückstand in einem Claisen-Kolben im Vakuum bis 180° erhitzt. Das in üblicher Weise mit Äther ausgeschüttelte und dann mit Säure, 20-proz. Lauge und Wasser behandelte Destillat wurde bei 115–120° (Luftbad) und 11 mm destilliert (1,32 g, 77%), über Aluminiumoxyd filtriert und nochmals bei 75–85° (Luftbad) und 0,02 mm destilliert.  $n_D^{20} = 1,5539$ .

$C_{12}H_{14}O$  (174,23) Ber. C 82,72 H 8,10% Gef. C 82,73 H 7,87%

50,6 mg Substanz in 5 ml Eisessig nahmen mit 15 mg aushydriertem Pd-Norit bei 21° und 716 mm Druck 14,55 ml (1,96 Mol.) Wasserstoff auf.

#### Messung der Radioaktivität<sup>3)</sup>.

Von den reinen Substanzen hat man je 2–3 Nassverbrennungen nach *Van Slyke-Folch* ausgeführt und von jedem Bariumcarbonat 3–4 Platten mit 4–6 mg  $BaCO_3/cm^2$  hergestellt. Die einzelnen Platten wurden unter einem G.-M.-Zählrohr ausgezählt; die stark aktiven auf einen Standardfehler von  $\pm 1\%$ , die schwächer aktiven auf einen solchen von  $\pm 3$ –5%. Die Werte wurden für Selbstabsorption korrigiert und stets auf dieselbe Standardplatte bezogen. Zum Teil hat man auch Platten mit „unendlicher“ Schichtdicke ausgemessen. Die Ergebnisse beider Zählverfahren stimmten gut überein. Nachfolgend sind die gefundenen Aktivitäten pro mM Substanz aufgeführt:

<sup>1)</sup> F. Ullmann & K. Brittner, B. 42, 2539 (1909).

<sup>2)</sup> Helv. 35, 1879 (1952).

<sup>3)</sup> Vgl. Helv. 36, 489 (1953).

Verbindung	1. Versuchsreihe*)		2. Versuchsreihe*)	
	ipm/mM $\times 10^{-5}$	%	ipm/mM $\times 10^{-5}$	%
Allyl-phenyläther I . . . . .	—	—	2,96	98,5
2-Allylphenol III . . . . .	—	—	3,02	100,5
2-Allylphenyl-allyläther IX . . .	—	—	3,02	100,3
2,6-Diallylphenol XI . . . . .	2,71	99,7	3,03	100,8
2,6-Diallylphenyl-methyläther XIII . . . . .	2,73	100,3	2,99	99,5
2,6-Diallylphenyl-allyläther XVI .	2,71	99,7	—	—
2,4,6-Triallylphenyl-methyläther XIX . . . . .	2,73	100,3	—	—
Durchschnitt . . . . .	2,71 <sub>8</sub>	100,00	3,00 <sub>5</sub>	100,00
Formaldimedon II . . . . .	—	—	2,99	99,5
Formaldimedon VII . . . . .	—	—	0,031	1,0
2-Methoxybenzoesäure VIII . . .	—	—	2,98	99,0
Formaldimedon X . . . . .	—	—	0,018	0,59
Formaldimedon XII . . . . .	{ 0,106 <sub>5</sub>	3,92	—	—
	{ 0,103	3,79	—	—
Formaldimedon XIV . . . . .	{ 0,095	3,5	—	—
	{ 0,097	3,57	0,086 <sub>5</sub>	2,88
2-Methoxy-isophtalsäure XV . . .	{ 2,46	90,5	—	—
	{ 2,52	92,7	—	—
Formaldimedon XVII . . . . .	{ 0,0657	2,42	—	—
	{ 0,0663	2,44	—	—
Formaldimedon XX . . . . .	{ 0,268	9,86	—	—
	{ 0,270	9,93	—	—
Methoxytrimesinsäure-trimethyl- ester XXI. . . . .	1,90	70,0	—	—

\*) Die unterhalb der Trennlinie stehenden Zahlen beziehen sich auf die obenstehenden Durchschnittswerte.

### Zusammenfassung.

Anhand von Experimenten mit radioaktiv markierten Stoffen liess sich zeigen, dass die thermische *para-Claisen*-Umlagerung von 2,6-Diallylphenyl-allyläther zu 2,4,6-Triallylphenol über 2,2-Diallyl-6-allyl-cyclohexadienon-(1) als Zwischenprodukt verläuft. Dabei werden zwei cyclische Zwischenzustände durchschritten, die jedesmal eine Inversion der wandernden Allylgruppe bewirken.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.