



Die Beobachtung, dass 2-Allyl- und 2-Propyl-4,6-dimethylphenyl-allyläther diese Reaktion nicht geben, sondern (bei höheren Temperaturen: 210–240°) eine Thermolyse in Propen<sup>4)</sup>, Diallyl, 2-Propyl- bzw. 2-Allylphenol und hochsiedende Produkte erleiden, stellte ein wichtiges Argument zugunsten der Formeln IV–VI für die Reaktionsprodukte aus den Propenylverbindungen dar. Erwähnt sei noch, dass die Umlagerung bei Phenylallyl-äthern mit orthoständiger  $\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe ausbleibt<sup>3)</sup>.

Schon *Claisen*<sup>3)</sup> hat auf die formale Ähnlichkeit der Wanderung des Allylrestes in die Seitenkette und derjenigen an die para-Stellung des Benzolkerns hingewiesen, indem in beiden Fällen der Allylrest vom Sauerstoffatom eines 1-Hydroxybutadiensystems an dessen Ende gelangt. In Kenntnis der in den wesentlichen Zügen aufgeklärten Mechanismen der normalen und reversiblen<sup>5)</sup> para-Umlagerung wird man heute *Claisen's* Vorstellung von der [2-Propenyl-phenyl-allyl]-äther-Umlagerung dahin präzisieren, dass der Allylrest zunächst unter Inversion an die Stellung 2 und von dort unter nochmaligem Umklappen an das  $\beta$ -C-Atom der Propenylseitenkette gelangt; Enolisierung führt dann zum Phenol. Schlussendlich wandert die Allylgruppe also ohne Inversion.

Zur experimentellen Überprüfung dieser Vorstellung haben wir, ausgehend von 3-Chlorpropanol-[1-<sup>14</sup>C]<sup>6)</sup> und 2-Propenyl-4,6-dimethylphenol, den radioaktiven Äther VII bereitet, der, zur Kontrolle der Markierung, mit Ozon zum Formaldehyd VIII abgebaut wurde<sup>7)</sup>. VII hat man in Diäthylanilin-Lösung 20 Std. im Hochvakuum auf 170° erhitzt. Man erhielt das 2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ ,  $\delta$ -dienyl]-4,6-dimethylphenol (IX) in 42–44-proz. Ausbeute; daneben bildeten sich 7% 2-Propenyl-4,6-dimethylphenol und zu 30–40% nichtphenolische, überwiegend hochsiedende Produkte, die wohl zum Teil durch Hitze-polymerisation von VII entstanden sein dürften.

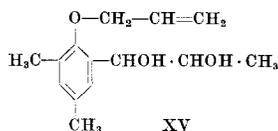
Der Methyläther X verhielt sich bei der Ozonisation abnorm, indem nur sehr wenig Formaldehyd entstand; als leichtflüchtiges

<sup>4)</sup> Nicht Allen, wie *Claisen* angenommen hatte: *C. D. Hurd & W. A. Yarnall, J. Amer. chem. Soc.* **59**, 1686 (1937).

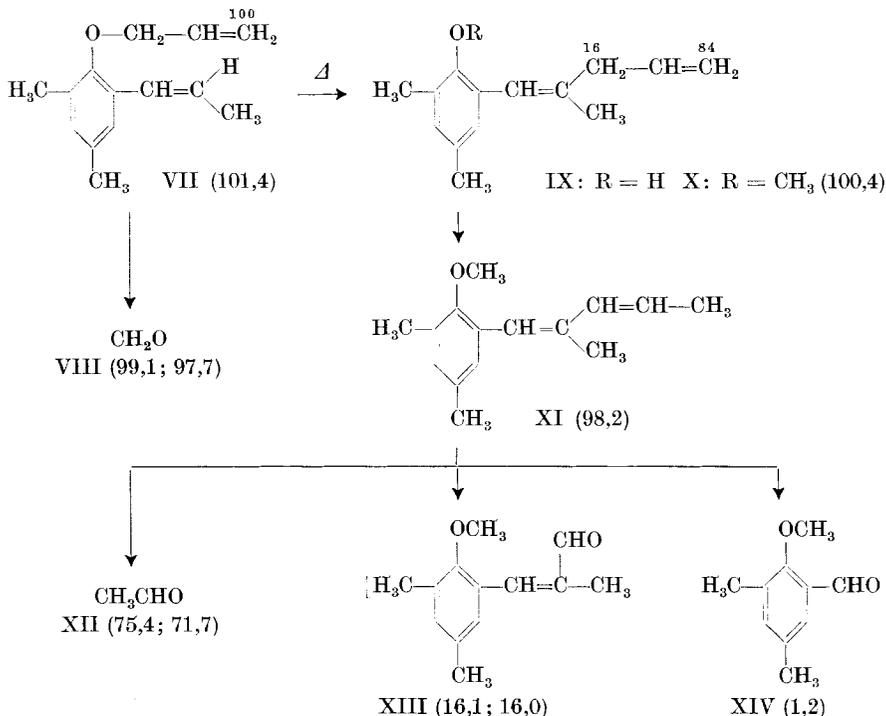
<sup>5)</sup> *F. Kalberer, K. Schmid & H. Schmid, Helv.* **39**, 555 (1956).

<sup>6)</sup> *H. Schmid & K. Schmid, Helv.* **35**, 1879 (1952).

<sup>7)</sup> Beim Versuch, VII mit 1,1 Mol Osmiumtetroxyd partiell zu hydroxylieren, entstand ein Gemisch von Glykolen, aus welchem sich in mässiger Ausbeute 2-[ $\alpha$ ,  $\beta$ -Dihydroxypropyl]-4,6-dimethylphenyl-allyläther (XV) vom Smp. 72–73° abtrennen liess. Der Stoff zeigte nämlich im UV. Maxima bei 279 und 272  $\mu$  ( $\log \epsilon = 2,99$  und 2,98; Alkohol) und gab mit Perjodsäure Acetaldehyd (als Dimedonderivat identifiziert).



Hauptprodukt resultierte Aceton (24%). Zur Lokalisierung der Radioaktivität in IX haben wir deshalb das Phenol mit Kalilauge zum konjugierten Dien isomerisiert und anschliessend zu XI methyliert.



Die UV.-Spektren von X und XI sind mit ihren Strukturformeln im Einklang (Fig. 1). XI gab mit 1,2 Mol Ozon in 80-proz. Essigsäure 48–51% Acetaldehyd XII (als p-Nitrophenylhydrazon isoliert), 31–35%  $\alpha$ -Methyl-2-methoxy-3,5-dimethylzimaldehyd XIII<sup>1)</sup> und 13,4% 2-Methoxy-3,5-dimethyl-benzaldehyd XIV<sup>1)</sup>. Die beiden aromatischen Aldehyde hat man als 2,4-Dinitrophenylhydrazone durch Chromatographie an Silicagel voneinander getrennt. Alle drei Hydrazone wurden durch öfteres Umlösen sorgfältig gereinigt. Die Summe der molaren Radioaktivitäten von XII und XIII sollte  $100 \pm 2\%$  ergeben. Der um ca. 10% zu tiefe Wert dürfte, zum Teil wenigstens, auf Isotopieeffekte zurückzuführen sein<sup>8)</sup>. Wir halten den Aktivitätswert von

<sup>8)</sup> Nach W. A. Bonner & C. J. Collins (J. Amer. chem. Soc. **75**, 3693 [1953]) treten bei der Anlagerung von Ozon an <sup>14</sup>C-Doppelbindungen deutliche Isotopieeffekte auf. In bezug auf den Acetaldehyd ist eine Isotopenfraktionierung nicht nur bei der Bildung des primären Molozonids, sondern eventuell auch bei der Zersetzung des Ozonids und bei der Destillation des Aldehyds aus der Reaktionslösung möglich. Ferner sei noch erwähnt, dass der zur Ozonisation gelangende Methyläther XI etwa 1% 2-Propenyl-4,6-dimethyl-anisol enthielt, woraus bei der Ozonisation die entsprechende Menge an inaktivem Acetaldehyd entstand.

XIII für zuverlässiger als denjenigen des Acetaldehyds. Für das Umlagerungsprodukt 2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha,\delta$ -dienyl]-4,6-dimethylphenol ergibt sich dann ohne Berücksichtigung allfälliger Isotopieeffekte die in Formel IX aufgeführte statistische Verteilung der Radioaktivität.

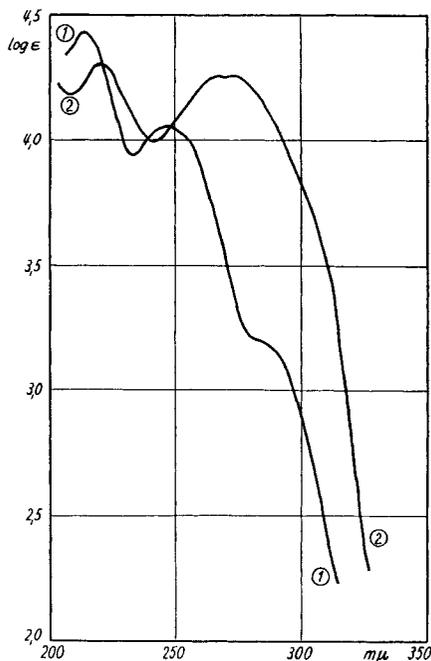


Fig. 1.

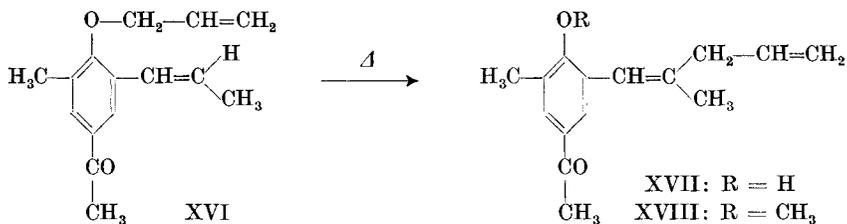
Kurve 1: (2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha,\delta$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenyl)-methyläther (X).

Kurve 2: (2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha,\gamma$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenyl)-methyläther (XI).

Das Resultat zeigt, dass die Seitenkettenumlagerung des Allyläthers VII nicht einheitlich verlaufen ist, d. h. eine gegabelte Reaktion im Sinne von *K. Clusius*<sup>9)</sup> darstellt; dies wäre mit der Annahme im Einklang, dass 68% des Phenols IX auf dem früher diskutierten Weg und 32% nach einem radikalischen Chemismus mit dem mesomeren Allylradikal  $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2$  als Zwischenprodukt entstanden wären. Im Licht unserer Erfahrungen über das thermische Verhalten von Arylallyläthern erschien uns eine radikalische Umlagerung in einem solchen Ausmass (ca. 14% absolute Ausbeute) als wenig wahrscheinlich. Wir haben deshalb einen Kreuzversuch mit inaktivem [2-Propenyl-4-acetyl-6-methyl-phenyl]-allyläther (XVI) ausgeführt. Dieser Äther lieferte nach 20 Std. bei 170° das ent-

<sup>9)</sup> Z. Elektrochem. **58**, 586 (1954).

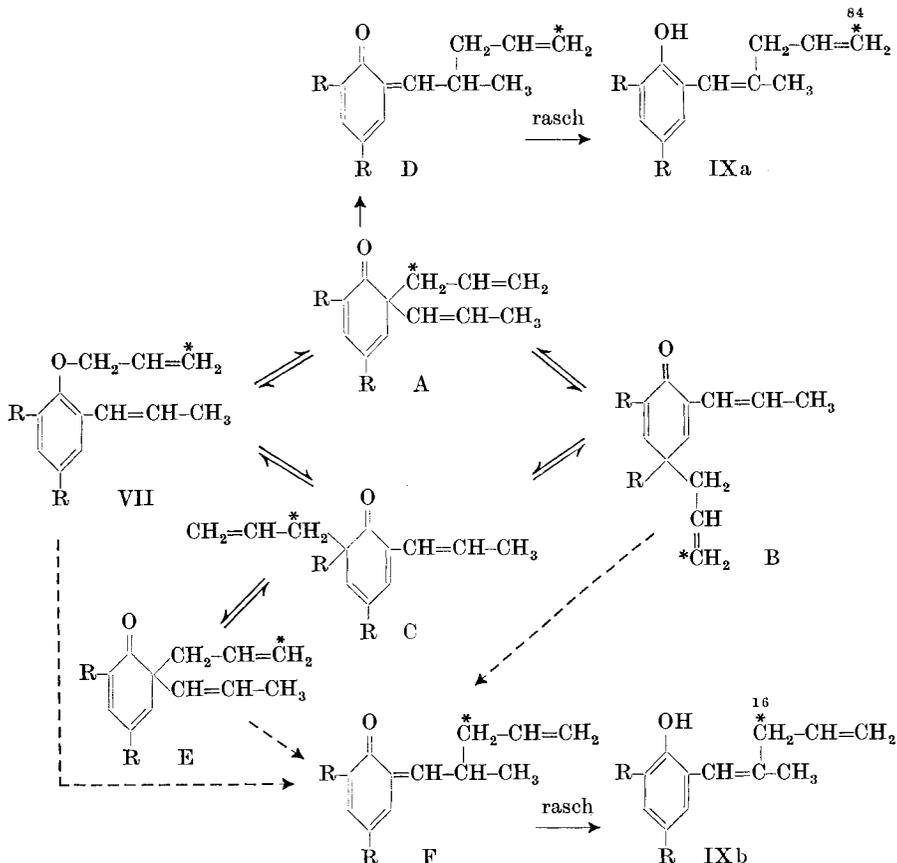
sprechende Phenol XVII in 76-proz. Ausbeute; es wurde nach Methylierung zu XVIII als krist. Oxim und Semicarbazon charakterisiert.



Da bei der *Claisen*-Umlagerung von p-Tolyl-allyläther und p-Acetylphenyl-allyläther das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten

$$k_{\text{CH}_3}^{200^\circ} / k_{\text{COCH}_3}^{200^\circ} = 1,8$$

beträgt<sup>6)</sup>, darf man wohl annehmen, dass sich auch VII und XVI mit ähnlicher Geschwindigkeit umlagern, womit eine wichtige Voraussetzung für den Kreuzversuch erfüllt ist. Nach 22stündigem Erhitzen



eines äquimolaren Gemisches aus dem radioaktiven Äther VII und dem inaktiven Äther XVI liess sich aus dem resultierenden Phenolgemisch das Oxim von XVIII in 20-proz. Ausbeute isolieren; es zeigte nach gründlicher Reinigung nur  $0,07 \pm 0,02\%$  der Aktivität des Allyläthers VII. Man kann daraus schliessen, dass bei der Bildung des Umlagerungsproduktes IX Radikalreaktionen nur unwesentlich, wenn überhaupt, beteiligt sind<sup>10</sup>).

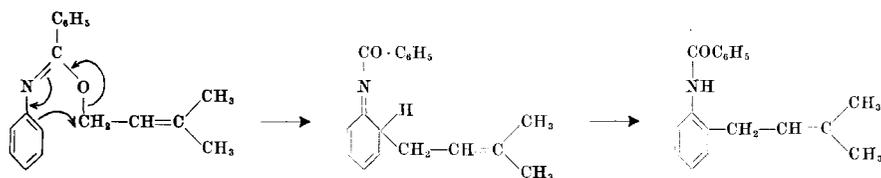
Die in IX gefundene Radioaktivitätsverteilung ist daher auf verschiedene, parallel ablaufende unimolekulare Umlagerungsreaktionen zurückzuführen. Wenn man annimmt, dass jede dieser Umlagerungsreaktionen über einen quasicyclischen Zwischenzustand abläuft, d. h. mit einer Inversion des Allylrestes verknüpft ist, wie es bei der normalen und reversiblen *Claisen*-Umlagerung der Fall ist, dann ergeben sich die im vorstehenden Schema zusammengestellten Möglichkeiten.

Die Hauptreaktion führt zum Phenol IX a, das zu 84% im Gemisch der isotopen isomeren 2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha, \delta$ -dienyl]-4,6-dimethylphenole vorliegt. Sie verläuft höchstwahrscheinlich über das thermisch instabile Cyclohexadienon-Zwischenprodukt A, welches aus VII direkt und über  $C \rightarrow B$  entsteht. Diese und die weiteren Umlagerungen  $A \rightarrow D \rightarrow IX a$  entsprechen ganz den bei einer *para-Claisen*- und *Cope*'schen<sup>11</sup>) Umlagerung durchlaufenen Reaktionsstufen<sup>12</sup>).

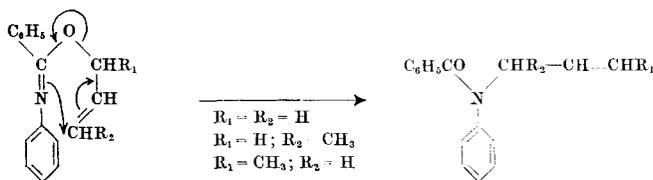
<sup>10</sup>) Dasselbe gilt für einen Mechanismus, der Allylkationen erfordern würde.

<sup>11</sup>) A. C. Cope et al., J. Amer. chem. Soc. **62**, 441 (1940); **63**, 1843, 1852 (1941); **65**, 1999 (1943); **66**, 1684 (1944); **69**, 1893 (1947).

<sup>12</sup>) W. M. Lauer & R. G. Lockwood (J. Amer. chem. Soc. **76**, 3974 (1954)) haben für die thermische Umlagerung von N-Phenyl-benzimidoyl- $\gamma, \gamma$ -dimethylallyläther in 2- $\gamma, \gamma$ -Dimethylallyl-anilinbenzoat u. a. einen Weg mit nur einem sechsgliedrigen Zwischenzustand in Betracht gezogen.



Nach O. Mumm & F. Möller (Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 2214 (1937)) geben aber die einfacheren Allyläther nicht C-allylierte Produkte, sondern N-Allylbenzanilide.



Wir sehen deshalb keine Notwendigkeit, für die Umlagerung von, zumindest im Allylrest

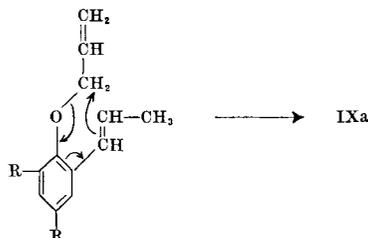
In 16% des aus VII entstandenen 2- $[\beta$ -Methyl-penta- $\alpha,\delta$ -dienyl]-4,6-dimethylphenols ist die Radioaktivität im  $\gamma$ -C-Atom lokalisiert (Formel IX b). Für die Bildung eines solchen Produktes stehen mehrere Wege offen.

Der Reaktionsverlauf VII  $\rightarrow$  C  $\rightarrow$  E  $\rightarrow$  F  $\rightarrow$  IX b würde eine o-o'-Umlagerung (C  $\rightleftharpoons$  E) erfordern. Anzeichen, die an die mögliche Existenz einer solchen Umlagerung denken liessen, traten beim Studium des thermischen Verhaltens von 2,6-Dimethyl-4-(allyl- $^{14}$ C)-phenyl-allyläther auf<sup>5</sup>). Die spez. Geschwindigkeit dieser Umlagerung – falls sie überhaupt existiert – ist klein im Vergleich zu derjenigen der para-Claisen-Umlagerung. Unter der Voraussetzung, dass die Propenylgruppe die Reaktionsgeschwindigkeit der Stufe C  $\rightarrow$  E nicht viel stärker erhöht, als es eine Methylgruppe tun würde, hätten auf die oben angegebene Weise höchstens 1–2% IX b entstehen können.

Bei den beiden anderen, im Schema zur Diskussion gestellten Reaktionswegen sind quasicyclische achtgliedrige Zwischenzustände anzunehmen. Der zu VII relativ grössere Energieinhalt von B begünstigt die Umsetzung B  $\rightarrow$  F (kleinere Aktivierungsenergie) der Reaktionsfolge VII  $\rightarrow$  A, C  $\rightarrow$  B  $\rightarrow$  F  $\rightarrow$  IX b, sterische Momente begünstigen hingegen VII  $\rightarrow$  F. Ferner ist zu bedenken, dass die Menge des entstandenen Phenols IX b nicht nur den Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Stufen, sondern auch der jeweiligen Konzentration von VII bzw. B proportional ist. Da offenbar der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der irreversiblen und reversiblen para-Claisen-Umlagerung<sup>13</sup>) die Wanderung des Allylrestes vom Sauerstoff an eine ortho-Stellung darstellt, ist die Konzentration von VII während der ganzen Reaktionszeit stets grösser als diejenige von B. Wir besitzen z. Z. keine Anhaltspunkte, die Aussagen über die allfällige relative Bedeutung der beiden Mechanismen zulassen.

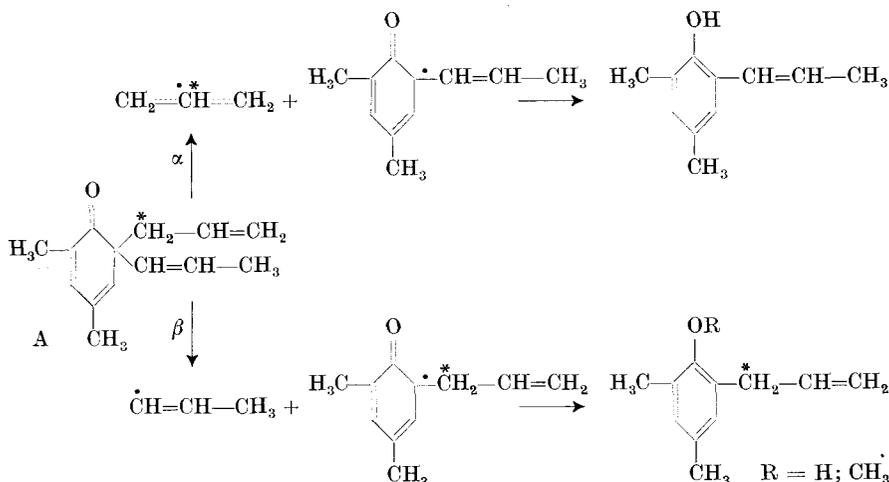
Zum Schluss möchten wir noch kurz auf die im 2-Methoxy-3,5-dimethyl-benzaldehyd XIV festgestellte Radioaktivität von 1,2% zurückkommen. Folgende plausible Erklärung erscheint möglich: Als Cyclohexadienon erleidet auch das Zwischenprodukt A

unsubstituierten, 2-Propenylphenyl-allyläthern einen dem *Lauer-Lockwood*-Mechanismus ähnlichen Ablauf anzunehmen.



<sup>13</sup>) Vgl. *D. S. Tarbell & J. F. Kincaid*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 728 (1940), sowie eine später erscheinende Mitteilung.

beim Erhitzen z. T. eine Homolyse, die entsprechend der Spaltungsregel von *O. Schmidt*<sup>14)</sup> vorzugsweise nach  $\alpha$ ), im geringeren Ausmass aber auch nach  $\beta$ ) stattfinden kann. Das nach  $\beta$  gebildete 2-Allyl-4,6-dimethyl-phenol wurde bei der Aufarbeitung infolge seines schwach sauren Charakters nicht oder nur unvollständig vom Phenol IX abgetrennt. Bei der nachfolgenden Laugenisomerisierung und Methylierung entstand daraus 2-(Propenyl-<sup>14</sup>C)-4,6-dimethyl-anisol, das bei der Ozonisierung radioaktiven 2-Methoxy-3,5-dimethylbenzaldehyd gab. Die in XI enthaltene Menge des Propenylderivates kann aber höchstens 1,2–1,5% betragen, so dass es sich dem Nachweis entzog.



Diese Beobachtung stellt zugleich ein Indiz dar, dass die bei der *para-Claisen-Umlagerung* in mehr oder weniger grossem Ausmass anzutreffenden Nebenprodukte, wie das dem Allyläther zugrunde liegende Phenol und die (noch nicht untersuchten) höher molekularen Produkte, ihre Entstehung, wenigstens teilweise, Seitenreaktionen der Cyclohexadienon-Intermediärprodukte verdanken. Schon die gegenüber einer C—O-Bindung (70 Cal/Mol) geringere Bindungsenergie einer C—C-Bindung (58,6 Cal/Mol) begünstigt die Thermolyse der C-Allylgruppen. Das mesomere Phenolradikal kann durch Aufnahme eines externen H-Atoms, sowie durch Radikaldisproportionierung, wobei zur Hälfte die sehr unbeständigen Methylenechinone gebildet werden, in das Ausgangsphenol übergehen. Schliesslich können die Cyclohexadienon-Zwischenprodukte Reaktionen vom *Diels-Alder*-Typ und Polymerisationen erleiden.

Herrn Prof. *P. Karrer* und der „Schweiz. Studienkommission für Atomenergie“ danken wir bestens für die gewährte Hilfe und Unterstützung.

### Experimenteller Teil<sup>15)</sup>.

3-(2'-Propenyl-4',6'-dimethyl-phenoxy)-propanol-(1)-[1-<sup>14</sup>C]: Zu einer auf 100° erhitzten Mischung aus 4,28 g 2-Propenyl-4,6-dimethylphenol<sup>3)</sup> (Smp. 73–74°) 1,06 g Natronlauge und 7 ml Wasser liess man unter Umschütteln im Verlauf einer Std. 1,30 g 3-Chlorpropanol-(1)-[1-<sup>14</sup>C]<sup>6)</sup> und dann 0,70 g inaktives Chlorpropanol zutropfen. Nach 4stündigem Erhitzen wurde abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Den Ätherauszug hat man zehnmal mit 25-proz. wässriger Kalilauge, dann mit

<sup>14)</sup> Z. B. Z. Elektrochem. **39**, 969 (1933); **43**, 853 (1937); Chem. Rev. **17**, 137 (1935); Ber. deutsch. chem. Ges. **69**, 1855 (1936).

<sup>15)</sup> Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt. Alle Lösungsmittel wurden über eine Kolonne abdestilliert.

Wasser, verd. Schwefelsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde bei 0,3 mm destilliert, wobei bei 60–80° ein krist. Vorlauf abgetrennt wurde. Die Hauptfraktion destillierte bei 95–115° (Luftbad) als hellgelbes Öl (3,59 g); diese wurde in einem Gemisch aus Methylendichlorid-Pentan (1:1) gelöst und nochmals wie oben beschrieben mit 25-proz. Kalilauge behandelt. Destillation bei 0,1 mm lieferte 2,929 g (63%) Äther vom Sdp. 100–110° (Luftbad). Das entsprechende inaktive Produkt aus einem Vorversuch besass ein  $n_D^{20} = 1,5430$  und zeigte folgende Analyse:

$C_{14}H_{20}O_2$  (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,32 H 9,03%

Bei einem Versuch, bei welchem die Ätherbildung in Acetonlösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Natriumjodid ausgeführt wurde, erhielt man die Substanz als farbloses Öl in 58-proz. Ausbeute;  $n_D^{20} = 1,5424$ .

3-(2'-Propenyl-4',6'-dimethylphenoxy)-propylchlorid-[1- $^{14}C$ ]: 2,929 g der vorstehend beschriebenen radioaktiven Verbindung in 10 ml absolutem Chloroform hat man mit 1,2 ml Pyridin und anschliessend unter Rühren bei 20° mit 1,4 ml reinem Thionylchlorid in 4 ml Chloroform versetzt. Man liess 3 Std. im Dunkeln stehen und erwärmte anschliessend auf 70–80°. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum hat man den Rückstand in Äther gelöst und diese Lösung mehrmals mit 10-proz. wäss. Kalilauge, 2-n. Salzsäure, Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösung gewaschen. Man erhielt schliesslich durch Destillation bei 105–115° (Luftbad)/0,1 mm 2,472 g (78%) gelbliches Öl; Rückstand ca. 0,5 g.

Ein analog gewonnenes inaktives Präparat zeigte folgende Daten:  $n_D^{20} = 1,5360$ .

$C_{14}H_{19}OCl$  (238,75) Ber. Cl 14,85% Gef. Cl 14,58%

Trimethyl-[3-(2'-propenyl-4',6'-dimethylphenoxy)-propyl]-ammoniumjodid-[1- $^{14}C$ ]: 2,742 g des voranstehenden Chlorids hat man mit 4,8 g wasserfreiem Natriumjodid in 20 ml trockenem Aceton 30 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Die eingedampften Ätherextrakte wurden mit überschüssiger alkoholischer Trimethylamin-Lösung in einem Bombenrohr zunächst 12 Std. bei 20° und dann 8 Std. bei 100° behandelt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt (3,315 g); aus der Mutterlauge erhielt man noch 85 mg Kristalle. Beide Fraktionen wurden vereinigt und mehrmals aus Methanol umgelöst. Ausbeute an quartärem Jodid 3,122 g (77%). Smp. 222–224°.

$C_{17}H_{18}ONJ$  Ber. C 52,44 H 7,25 N 3,60  
(389,32) Gef. „ 52,30 „ 7,14 „ 3,58

2-Propenyl-4,6-dimethylphenyl-allyläther- $^{14}C$  (VII): Eine Aufschläm-  
mung von 3,12 g des quartären Jodids in 150 ml Wasser wurde mit frisch  
bereitetem Silberhydroxyd (aus 5 g Silbernitrat) 48 Std. mit dem Vibrator  
verrührt. Anschliessend wurde über Hyflo-Supercel abgesaugt, mit heissem  
Wasser nachgewaschen und das Filtrat bei höchstens 40° (Badtemperatur) im  
Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in einer kleinen  
Destillationsapparatur mit tiefgekühlter Vorlage im Wasserstrahlvakuum  
vorsichtig auf 180° erhitzt; bei etwa 130° begann die Zersetzung. Das in  
Pentan aufgenommene Destillat wurde in üblicher Weise mit verd. Lauge und  
Säure behandelt und nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Lösungsmittels  
schliesslich bei 65–75° (Luftbad)/0,05 mm destilliert: 1,522 g (94%). Der  
radioaktive Äther wurde nun mit 5,901 g inaktivem Material verdünnt und  
in Pentanlösung über 150 g Aluminiumoxyd (Woelm, basisch, Aktivität II)  
filtriert, und das eingedampfte Filtrat im Hochvakuum destilliert: 7,041 g;  
 $n_D^{20} = 1,5358$ .

$C_{14}H_{18}O$  (202,28) Ber. C 83,15 H 8,97% Gef. C 82,99 H 9,00%

Inaktiver [2-Propenyl-4,6-dimethylphenyl]-allyläther wurde nach den  
Angaben der Literatur in 68–75-proz. Ausbeute hergestellt und wie oben  
angegeben gereinigt.  $n_D^{20} = 1,5355$ –1,5358.

$C_{14}H_{18}O$  (202,28) Ber. C 83,15 H 8,97% Gef. C 82,71 H 8,78%

2- $[\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ , $\delta$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenol- $^{14}\text{C}$  (IX): 2,932 g [2-Propenyl-4,6-dimethylphenyl]-allyläther- $^{14}\text{C}$  in 7 ml reinem Diäthylanilin hat man im Hochvakuum unter Lichtausschluss 20 Std. im siedenden Phenetolbad (169–170°) erhitzt. Die dunkelgelbe Lösung hat man in Pentan aufgenommen und hierauf die Base durch öfteres Ausschütteln mit 2-n. Schwefelsäure entfernt. Anschliessend wurde erschöpfend mit 6-proz. wäss. Natronlauge ausgeschüttelt. Aus diesem Auszug erhielt man nach dem Ansäuern 171 mg (7,3%) 2-Propenyl-4,6-dimethyl-phenol vom Smp. 71–73°. Die Pentanlösung hat man dann erschöpfend mit *Claisen*-Lauge ausgeschüttelt und die Lauge-Auszüge mit Pentan gut gewaschen. Unter Eiskühlung wurden diese Auszüge mit Salzsäure (1:1) angesäuert und mit Pentan extrahiert. Die übliche Aufarbeitung gab das 2- $[\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ , $\delta$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenol- $^{14}\text{C}$  als schwach gelbliches Öl, das zur Reinigung bei 75–95° (Luftbad)/0,05 mm destilliert wurde. Ausbeute 1,234 g (42%). Es hinterblieben 320 mg harziger Rückstand. Bei einem zweiten Ansatz betrug die Ausbeute 44%.  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5438$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$  (202,28) Ber. C 83,15 H 8,97% Gef. C 83,12 H 9,23%

Die ursprüngliche Pentanlösung hat man mit verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach dem Eindampfen verblieb ein Öl, das z. T. bei 80–125° (Luftbad)/0,05 mm destillierte (361 mg; 12,3%), es hinterblieben 824 mg (28,1%) harzige Rückstände.

Bei einem Ansatz mit inaktivem Material, wobei 15 Std. auf 163° erhitzt wurde, isolierte man 2- $[\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ , $\delta$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenol in 34% Ausbeute neben 29% nicht phenolischen Produkten.

(2- $[\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ , $\gamma$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenyl)-methyläther- $^{14}\text{C}$  (XI): 1,28 g des radioaktiven 2- $[\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ , $\delta$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenols (IX) wurden in wenig Methanol gelöst und dann mit 4,5 ml gesättigter methanolischer Kalilauge versetzt. Dann wurde soviel Methanol abdestilliert, bis die Temperatur der Reaktionsgemisches 111° erreichte (Badtemperatur 160–170°). Man hielt 6 Std. bei dieser Temperatur und versetzte anschliessend die kalte Reaktionsmischung mit Wasser und säuerte unter Kühlung an. Das 2- $[\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ , $\gamma$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenol wurde in Pentan aufgenommen und diese Lösung mit Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösung gewaschen. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand gab durch Destillation bei 95–105° (Luftbad)/0,01 mm 1,18 g (92%) farbloses Öl, das direkt weiter verarbeitet wurde. Ein inaktives Produkt besass ein  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5742$ . Zur Methylierung wurde das isomerisierte Phenol mit 10 ml Aceton, 2 ml Methyljodid und 7 g wasserfreiem Kaliumcarbonat 24 Std. und nach Zugabe von weiteren 2 ml Methyljodid nochmals 36 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Unlöslichen wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Pentan gelöst und diese Lösung mit *Claisen*-Lauge, verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Das nach dem Eindampfen anfallende Öl wurde in Pentan über 25 g Aluminiumoxyd (*Woelm*, basisch, Aktivität II) filtriert und das Eluat zweimal bei 90–100° (Luftbad)/0,02 mm destilliert. Ausbeute 1,036 g (85%).  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5587$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$  Ber. C 83,28 H 9,32  $\text{OCH}_3$  14,34  
(216,31) Gef. ,, 83,14 ,, 9,59 ,, 14,16

Ozonisierungen von [2-Propenyl-4,6-dimethyl-phenyl]-allyläther- $^{14}\text{C}$  (VII): 130 mg (173 mg) Substanz in 10 ml reinstem Essigester wurde wie früher beschrieben<sup>16)</sup> bei –80° ozonisiert und in derselben Weise aufgearbeitet. Man erhielt 137 mg (73%) Formaldimedon VIIIa bzw. 197 mg (79%) Formaldimedon VIIIb, die mehrmals aus Alkohol und Essigester umgelöst und im Hochvakuum sublimiert wurden. Smp. 188,5–190°.

Analyse des Formaldimedons VIIIa:

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (292,19) Ber. C 69,80 H 8,28% Gef. C 69,69 H 8,16%

<sup>16)</sup> K. Schmid, W. Haegeler & H. Schmid, Helv. **37**, 1080 (1954).

Ozonisierungen von (2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ ,  $\gamma$ -dienyl]-4,6-dimethylphenyl)-methyläther-<sup>14</sup>C (XI): 200 mg (203 mg) Methyläther XI wurden in 10 ml 90-proz. Essigsäure bei 0° mit 1,21 (1,2 Mol) Ozon-Sauerstoffgemisch behandelt. Strömungsgeschwindigkeit 100 ml/min. Dann wurde bei 0° mit Hilfe von Stickstoff das überschüssige Ozon ausgetrieben und anschliessend im Stickstoffstrom auf 95° (Badtemperatur) erhitzt. Der übergelassene Acetaldehyd wurde in eiskalter verd. wässriger p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid-Lösung aufgefangen und nach längerem Stehen das p-Nitrophenylhydrazon abgesaugt. Ausbeute an Hydrazon XIIa 80 mg (48%), an Hydrazon XIIb 85 mg (51%). Zur Reinigung wurde mehrmals aus Alkohol-Wasser und Benzol-Pentan umgelöst und im Hochvakuum sublimiert. Smp. 127–128°. Das p-Nitrophenylhydrazon des Acetaldehyds, der durch Ozonisierung eines vermutlich noch nicht völlig isomerisierten (2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ ,  $\delta$ -dienyl]-4,6-dimethylphenyl)-methyläthers in 52-proz. Ausbeute gewonnen wurde, zeigte folgende Analyse:

$C_9H_9O_2N_3$	Ber. C 53,62	H 5,06	N 23,45%
(179,17)	Gef. ,, 53,89	,, 4,77	,, 23,30%

Nach dem vollständigen Abdestillieren des Acetaldehyds wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther überschichtet und mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert. Anschliessend wurde mit Äther ausgeschüttelt und der mit Hydrogencarbonat- und Kochsalzlösung gewaschene Ätherauszug eingedampft. Der Rückstand wog 189 mg (193 mg). Diese öligen Rückstände wurden getrennt mit dem *Brady*-Reagens in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone umgewandelt und zunächst einmal aus Chloroform-Methanol umgelöst. Ausbeute im ersten Versuch 195 mg rohes Dinitrophenylhydrazon. Die beiden Dinitrophenylhydrazone wurden getrennt in benzolischer Lösung an 25 g vorbehandeltem Silicagel chromatographiert. Zunächst lief eine hellgelbe Zone aus der Säule, die verworfen wurde. Anschliessend wurde eine dunkelrote Fraktion eluiert, die in kleinen Portionen aufgefangen wurde; die einzelnen Fraktionen wurden aus Chloroform-Methanol umgelöst und die bei 216–217° schmelzenden Fraktionen vereinigt und aus Chloroform-Methanol und Essigester-Alkohol umgelöst. Ausbeute an 2,4-Dinitrophenylhydrazon des  $\alpha$ -Methyl-2-methoxy-3,5-dimethyl-zimtaldehyds XIIIa 110 mg (31%), an Dinitrophenylhydrazon XIIIb 125 mg (35%). Smp. 221°<sup>17)</sup>.

$C_{19}H_{20}O_5N_4$ (384,38)	Ber. C 59,37	H 5,25	N 14,58%
Substanz XIIIa	Gef. ,, 59,40	,, 5,58	,, 14,88%
Substanz XIIIb	Gef. ,, 59,36	,, 5,45	,, 14,79%

Anschliessend an die Fraktionen, welche das Dinitrophenylhydrazon des  $\alpha$ -Methyl-2-methoxy-3,5-dimethylzimtaldehyds enthielten, wurden mit Benzol aus der Silicagelsäule blutrot gefärbte Fraktionen eluiert. Diese Fraktionen aus den zwei Ozonisationen wurden vereinigt, aus Benzol und Essigester umgelöst (Smp. 237–239°; 86 mg (13,4%)). Dieses Produkt wurde nochmals an 10 g Silicagel wie früher beschrieben chromatographiert und die vereinigten Mittelfractionen aus Benzol umgelöst. Smp. 238–239,5°<sup>17)</sup>. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 2-Methoxy-3,5-dimethylbenzaldehyds XIV zeigte folgende Analyse:

$C_{16}H_{16}O_5N_4$	Ber. C 55,81	H 4,68	N 16,27%
(344,31)	Gef. ,, 55,67	,, 4,95	,, 16,56%

Inaktiver [2-( $\alpha$ ,  $\beta$ -Dihydroxypropyl)-4,6-dimethylphenyl]-allyläther (XV): 329 mg [2-Propenyl-4,6-dimethylphenyl]-allyläther in 8 ml absolutem Äther wurden mit 0,32 ml Pyridin und 460 mg Osmiumtetroxyd (1,1 Mol) in 5 ml Äther versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde wie früher beschrieben<sup>6)</sup> aufgearbeitet. Durch Destillation bei 110–120° (Luftbad) und 0,1 mm erhielt man 147 mg eines gelben Öles, aus dem man durch Umlösen aus Pentan und nochmalige Destillation 62 mg des im Titel genannten Monoglykols vom Smp. 72–73° abscheiden konnte.

$C_{14}H_{20}O_3$ (236,30)	Ber. C 71,15	H 8,53%	Gef. C 71,09	H 8,68%
----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

<sup>17)</sup> Für die 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Aldehyde XII und XIV werden von *Lauer & Wujciak*<sup>1)</sup> die Smp. 219–220° bzw. 237,5–239° angegeben.

Diese Verbindung gab mit Perjodsäure<sup>18)</sup> Acetaldehyd, der in Form seines Dimedonderivates durch Smp. und Misch-Smp. identifiziert wurde.

(2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ ,  $\delta$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenyl)-methyläther-<sup>14</sup>C (X): 1,234 g radioaktives Phenol IX wurden mit der fünffachen Menge Methyljodid und der zehnfachen Menge Kaliumcarbonat in 25 ml Aceton 20 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Erhitzen wurde noch weitere 40 Std. fortgesetzt, wobei man in Portionen nochmals 6 ml Methyljodid zufügte. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das in Pentan aufgenommene Reaktionsprodukt mit Wasser, *Claisen*-Lauge und verd. Salzsäure gewaschen und der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand bei 75–85° (Luftbad)/0,05 mm destilliert (1,3 g). Zur Reinigung wurde über 40 g Aluminiumoxyd (*Woelm*, neutral, Aktivität II) in Pentan chromatographiert. Die vier Mittelfractionen, die ein  $n_D^{20} = 1,5285$ – $1,5290$  besaßen, wurden vereinigt und nochmals destilliert.

$C_{15}H_{20}O$	Ber. C 83,28	H 9,32	$OCH_3$ 14,34%
(216,31)	Gef. ,, 83,20	,, 9,38	,, 14,34%

Ein Teil der Substanz (1,03 g) wurde nach den Angaben von *Claisen & Tietze*<sup>3)</sup> mit methanolischer Kalilauge isomerisiert. Das im Hochvakuum bei 85–95° (Luftbad) destillierte Rohprodukt (969 mg) wurde in Pentan über 35 g Aluminiumoxyd (*Woelm*, neutral, Aktivität II) filtriert und die Fraktionen mit einem  $n_D^{20} = 1,5474$ – $1,5477$  vereinigt. (888 mg). Der niedrige Brechungsindex weist aber darauf hin, dass die Isomerisierung nur zu ~ 63% stattgefunden hat.

$C_{15}H_{20}O$	Ber. C 83,28	H 9,32	$OCH_3$ 14,34%
(216,31)	Gef. ,, 83,22	,, 9,23	,, 14,02%

Ozonisierung von inaktivem (2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ ,  $\delta$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenyl)-methyläther: 258 mg des Äthers ( $n_D^{20} = 1,5290$ ) in 10 ml 90-proz. Essigsäure wurden bei 0° mit 10,5 l 2,2-proz. Ozon-Sauerstoffgemisch behandelt. Aufgearbeitet wurde wie früher beschrieben, indem zunächst nach dem Verdünnen mit Wasser bei 90° (Badtemperatur) im Stickstoffstrom die leicht flüchtigen Carbonylverbindungen übergetrieben und diese fraktioniert in verd. p-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid-Lösung aufgefangen wurden. Man erhielt 2 mg p-Nitrophenylhydrazon des Acetaldehyds, 23 mg Mischfraktionen, 56 mg p-Nitrophenylhydrazon des Acetons (24,3%) (Smp. und Misch-Smp. nach Hochvakuumsublimation und Umlösen aus Alkohol-Wasser 146–148°).

Beim Erhitzen auf 100–150° (Badtemperatur) destillierte eine Substanz über, die 14 mg eines bei 150–170° schmelzenden p-Nitrophenylhydrazons gab. Durch fraktionierte Hochvakuumsublimation und Umlösen aus Methanol-Wasser erhielt man daraus eine geringe Menge des p-Nitrophenylhydrazons des Formaldehyds (Smp. 178–181°; Misch-Smp. 178,5–180°).

(2-Methyl-4-acetyl-phenyl)-allyläther: 9,07 g 2-Methyl-4-acetyl-phenol<sup>18)</sup>, 10,0 g Kaliumcarbonat, 7,5 ml Allylbromid und 30 ml trockenes Aceton wurden 36 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 10,87 g farbloses Öl ( $n_D^{20} = 1,5522$ ), das in Pentan gelöst und über neutralem Aluminiumoxyd (*Brockmann*) filtriert wurde. Die vereinigten Haupteluate lieferten durch Destillation 8,85 g (77%) des Allyläthers. Sdp. 103–105°/0,4 mm.  $n_D^{20} = 1,5522$ .

$C_{12}H_{14}O_2$ (190,23)	Ber. C 75,76	H 7,42%	Gef. C 75,58	H 7,25%
----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

2-Allyl-4-acetyl-6-methyl-phenol: 8,8 g des obigen Äthers hat man mit der doppelten Menge Diäthylanilin im Hochvakuum 18 Std. auf 190° erhitzt. Nach der üblichen Ausarbeitung wurde das Phenol durch Lösen in *Claisen*-Alkali gereinigt. Smp. nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther 93–94°. Ausbeute 7,68 g (88%).

$C_{12}H_{14}O_2$ (190,23)	Ber. C 75,76	H 7,42%	Gef. C 75,80	H 7,44%
----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

<sup>18)</sup> *E. H. Cox*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 352 (1930).

2-Propenyl-4-acetyl-6-methyl-phenol: 7,47 g des voranstehend beschriebenen Phenols wurden mit einer Lösung von 8 g Kalilauge in 25 ml Methylcellosolve 2 Std. auf 135° (Innentemperatur) erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Petroläther ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der wässrigen alkalischen Lösung fiel das Propenylphenol aus und wurde durch Umkristallisieren aus Äther-Petroläther und Methanol gereinigt. Ausbeute 4,3 g (58%). Smp. 143,5–144,5°.

$C_{12}H_{14}O_2$  (190,23) Ber. C 75,76 H 7,42% Gef. C 75,86 H 7,40%

(2-Propenyl-4-acetyl-6-methyl-phenyl)-allyläther (XVI): 4,35 g Phenol wurden wie früher beschrieben O-allyliert. Das Rohprodukt wurde nach Lösen in Pentan über Aluminiumoxyd filtriert und bei 100–105° (Luftbad)/0,2 mm als farbloses Öl destilliert. Ausbeute 5,1 g (97%).  $n_D^{20} = 1,5550$ .

$C_{15}H_{18}O_2$  (230,29) Ber. C 78,23 H 7,88% Gef. C 77,85 H 7,73%

(2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ ,  $\delta$ -dienyl]-4-acetyl-6-methyl-phenyl)-methyläther (XVIII): 1,132 g des voranstehenden Allyläthers wurden mit der doppelten Menge Diäthylanilin im Hochvakuum 20 Std. auf 170° (siedendes Phenetolbad) erhitzt. Nach dem Lösen in Pentan wurde mit 2-n. Schwefelsäure und anschliessend erschöpfend mit 6-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern erhielt man das Phenol, welches bei 110–120° (Luftbad)/0,1 mm destilliert wurde. (864 mg; 76,5%.) 581 mg dieses Produktes wurden mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton methyliert und der Äther nach Filtrieren über Aluminiumoxyd bei 120–125° (Luftbad)/0,5 mm destilliert. Ausbeute fast quantitativ.  $n_D^{21} = 1,5484$ .

$C_{16}H_{20}O_2$  (244,32) Ber. C 78,65 H 8,25% Gef. C 78,46 H 8,29%

Das in üblicher Weise bereitete Semicarbazon schmolz nach dem öfteren Umlösen aus Methanol bei 147,5–151,5°.

$C_{17}H_{24}O_2N_3$  (302,38) Ber. C 67,52 H 8,00% Gef. C 67,35 H 7,77%

Das mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol-Pyridin hergestellte Oxim schmolz nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 98,5–100°.

$C_{16}H_{21}O_2N$  (259,34) Ber. C 74,10 H 8,16% Gef. C 74,13 H 8,04%

Gemeinsame Umlagerung von (2-Propenyl-4,6-dimethyl-phenyl)-allyläther- $^{14}C$  (VII) und (2-Propenyl-4-acetyl-6-methyl-phenyl)-allyläther (XVI): 550 mg (1 Mol) des radioaktiven Äthers VII und 630 mg (1 Mol) des inaktiven Äthers XVI in 1,05 ml Diäthylanilin wurden im Hochvakuum 22 Std. auf 170° (Badtemperatur) erhitzt. Nach dem Aufnehmen in Pentan wurde zunächst erschöpfend mit 2-n. Schwefelsäure und dann mit 6-proz. wäss. Natronlauge ausgezogen. Die alkalischen Auszüge wurden mehrmals mit Pentan gewaschen, dann angesäuert, mit Pentan extrahiert und die letzteren Pentanauszüge mit Natriumhydrogencarbonat ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen des Pentans erhielt man durch Destillation bei 120–130° (Luftbad)/0,1 mm 374 mg eines hellgelben Öles; es war etwas krist. Vorlauf und etwas Nachlauf vorhanden. Die Hauptfraktion gab nach der Methylierung mit Methyljodid durch Destillation bei 115–120° (Luftbad)/0,1 mm 394 mg eines Öles, das mit 230 mg Hydroxylamin-hydrochlorid in 1,5 ml Alkohol-Pyridin 1:1 16 Std. unter Rückfluss erwärmt wurde. Nach dem Aufnehmen in Äther wurde mit Wasser gewaschen und der nach dem Trocknen des Äthers und Abdestillieren verbleibende Rückstand bei 135–140° (Luftbad)/0,1 mm destilliert (415 mg Öl). Aus Pentan erhielt man 145 mg Kristalle (20,4%) vom Smp. 95–97°, die noch siebenmal aus Methanol und Alkohol umgelöst wurden. Es handelt sich um das Oxim des (2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha$ ,  $\delta$ -dienyl]-4-acetyl-6-methyl-phenyl)-methyläthers.

$C_{16}H_{21}O_2N$  (259,34) Ber. C 74,10 H 8,16% Gef. C 74,34 H 8,39%

40 mg der Substanz gaben in unendlich dicker Schicht unter der G. M.-Röhre  $3,4 \pm 0,9$  ipm. Unter denselben Bedingungen zeigten 40 mg des Formaldimedons VIII 4530 ipm. Das Oxim besitzt daher  $0,07 \pm 0,02\%$  der Radioaktivität des im Kreuzversuch eingesetzten Allyläthers VII.

Messung der Radioaktivität. Die im Hochvakuum getrockneten bzw. frisch destillierten Substanzen wurden trocken verbrannt und die gebildete Kohlensäure als Bariumcarbonat in „unendlich dicken“ Platten (31,5 mg/cm<sup>2</sup>) unter einer G.M.-Röhre ausgezählt. Von jeder Substanz wurden zwei Verbrennungen ausgeführt, und von jedem Bariumcarbonat gelangten zwei Platten bis zu einem Standardfehler von  $\pm 1\%$  zur Auszählung.

Verbindung	ipm/mM $\times 10^{-4}$	%
[2-Propenyl-4,6-dimethyl-phenyl]-allyläther VII . . . . .	2,18	101,4
(2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha,\delta$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenyl)-methyl- äther X . . . . .	2,16	100,4
(2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha,\gamma$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenyl)-methyl- äther XI . . . . .	2,11	98,2
Durchschnitt . . . . .	2,15	100,0
Formaldehyd-Dimedon VIIIa . . . . .	2,10	97,7
b . . . . .	2,13	99,1
2,4-Dinitrophenylhydrazon aus $\alpha$ -Methyl-2-methoxy-3,5-di- methyl-zimtaldehyd XIIIa . . . . .	0,345	16,1
b . . . . .	0,344	16,0
4-Nitrophenylhydrazon aus Acetaldehyd XIIa . . . . .	1,62	75,4
b . . . . .	1,54	71,7
2,4-Dinitrophenylhydrazon aus 2-Methoxy-3,5-dimethyl-benz- aldehyd XIV . . . . .	—	1,2 <sup>19)</sup>

### Zusammenfassung.

Bei der thermischen Umlagerung von [2-Propenyl-4,6-dimethyl-phenyl]-allyl-[ $\gamma$ -<sup>14</sup>C]-äther entstand ein 2-[ $\beta$ -Methyl-penta- $\alpha,\delta$ -dienyl]-4,6-dimethyl-phenol, in welchem 84% der Radioaktivität im  $\alpha$ - und 16% im  $\gamma$ -C-Atom der Pentadienyl-Seitenkette lokalisiert waren. Das Resultat eines Kreuzversuches spricht dagegen, dass diese Radioaktivitätsverteilung auf Radikalreaktionen zurückzuführen ist. Die möglichen unimolekularen Mechanismen dieser Seitenkettenumlagerung von Aryl-allyläthern werden diskutiert.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>19)</sup> Als Direktplatte ausgezählt. Als Vergleichssubstanz diente das unter denselben Bedingungen gemessene Dinitrophenylhydrazon XIII.