

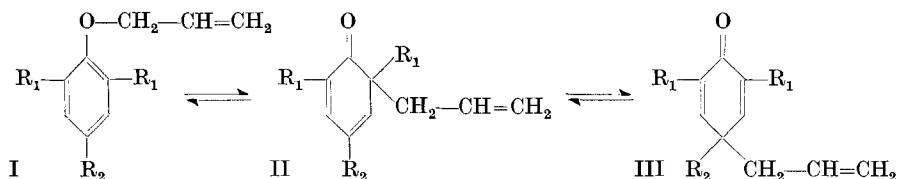
## 94. Diensynthesen mit 2,4,6-trisubstituierten Phenylallyläthern.

Zur Kenntnis der *Claisen*-Umlagerung IX

von F. Kalberer und H. Schmid.

(14. III. 57.)

Vor einiger Zeit haben wir am Beispiel des 2,6-Dimethyl-4-allyl- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -phenyl-allyläthers gezeigt<sup>1)2)</sup>, dass 2,4,6-trisubstituierte Phenylallyläther (I), die an diesen Stellen keine leicht abspaltbaren<sup>3)</sup> Substituenten enthalten, beim Erhitzen eine reversible *Claisen*-Umlagerung erfahren. Die Reversibilität der ortho- und para-Umlagerungsstufe bewirkt, dass hierbei nur der chemisch unveränderte Ausgangsäther resultiert. Die Geschwindigkeit der reversiblen Umlagerung des 2,6-Dimethyl-4-allyl- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -phenyl-allyläthers ist derjenigen der irreversiblen para-*Claisen*-Umlagerung von 2,6-Dimethylphenyl-allyläther



sehr ähnlich<sup>4)</sup>. Von den hierbei auftretenden, thermisch instabilen Intermediärprodukten II und III ist nur das 3,5-Cyclohexadienon-Derivat II einer *Diels-Alder*-Reaktion zugänglich. Bei genügend langem Erhitzen auf 170–180° eines trisubstituierten Phenylallyläthers mit einem Dienophil sollte demnach das korrespondierende Dienaddukt in guter Ausbeute gebildet werden, im Gegensatz zu den Umsetzungen von Dienophilen mit 2,6-disubstituierten Phenylallyläthern, die eine irreversible para-*Claisen*-Umlagerung erleiden<sup>5)6)</sup>.

In einem ersten Beispiel, das wir schon vor längerer Zeit erwähnt haben<sup>1)2)</sup>, untersuchten wir die Einwirkung vom Maleinsäureanhydrid auf den Äther I ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ) bei 168°, wobei das ölige Addukt IV ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ ) entstand. Es zeigte im IR.-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) die Fünfringanhydrid-Banden bei 1869  $\text{cm}^{-1}$  und 1793  $\text{cm}^{-1}$ , die Sechsringcarbonyl-Bande bei 1727  $\text{cm}^{-1}$  und Vinylbanden bei 1647  $\text{cm}^{-1}$  und 922  $\text{cm}^{-1}$ . Etwas genauer untersucht haben wir

<sup>1)</sup> Vortrag vor dem XIV. Internationalen Kongress für reine und angewandte Chemie, Zürich, Juli 1955 (Referatenband S. 65).

<sup>2)</sup> F. Kalberer, K. Schmid & H. Schmid, *Helv.* **39**, 555 (1956).

<sup>3)</sup> Z. B. Carboxylgruppen.

<sup>4)</sup> F. Kalberer & H. Schmid, *Helv.* **40**, 13, 255 (1957).

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

<sup>6)</sup> H. Conroy & R. A. Firestone, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2290 (1956).

die Reaktion des 2,4,6-Trimethylphenyl-allyläthers I ( $R_1=R_2=CH_3$ ) mit Maleinsäureanhydrid (20 Std.;  $168^{\circ}$ )<sup>7</sup>). Das Addukt wurde mit wässrig-alkoholischer Lauge verseift und anschliessend mit Diazomethan methyliert, wobei der ölige Dimethylester V ( $R_1=R_2=R_3=CH_3$ ) in 87,5-proz. Ausbeute entstand. Im IR.-Spektrum ( $CCl_4$ ) zeigt die Verbindung Carbonylabsorption bei  $1734\text{ cm}^{-1}$  (Carbomethoxygruppen) und  $1720\text{ cm}^{-1}$  (6-Ringcarbonyl) sowie von der Vinylgruppe herrührende Banden bei  $1643\text{ cm}^{-1}$  und  $919\text{ cm}^{-1}$ . Im UV. (Alkohol) (Fig. 1) liegt

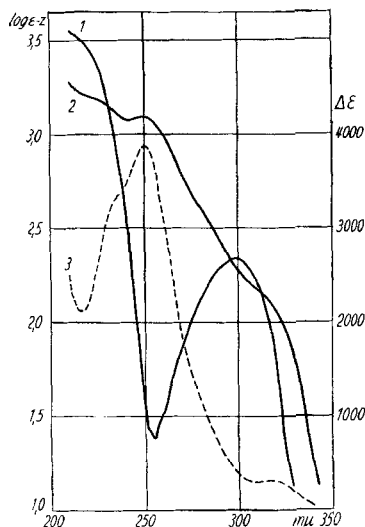


Fig. 1.

UV.-Spektrn in 95-proz. Alkohol

Kurve 1: Dienaddukt V ( $R_1=R_2=R_3=CH_3$ ), linke Skala  $Z = 0$ Kurve 2: Dienaddukt VII, linke Skala  $Z = 0,5$ 

Kurve 3: Differenzkurve 2—1, rechte Skala.

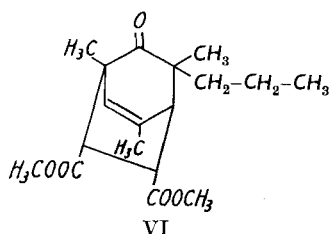
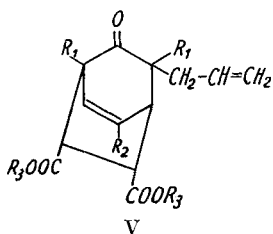
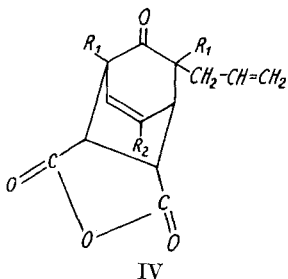
die Carbonylbande bei  $299\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 2,33$ )<sup>8</sup>). Die hohe Absorption bei  $210\text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 3,55$ ) ist auf die endocyclische trisubstituierte Doppelbindung zurückzuführen<sup>9</sup>). Bei der katalytischen Hydrierung des Esters wurde auch unter energischen Bedingungen nur 1 Mol Wasserstoff aufgenommen, wobei VI entstand, das ein ähnliches UV.-Absorptionsspektrum wie V ( $R_1=R_2=R_3=CH_3$ ) besitzt, und das im IR. keine Vinylbanden mehr aufweist. Die endocyclische Doppelbindung scheint sehr reaktionsträge zu sein; mit Benzopersäure

<sup>7</sup>) Diese Reaktion wurde inzwischen auch von *H. Conroy & R. A. Firestone*, loc. cit.<sup>6</sup>), ausgeführt.

<sup>8</sup>) Die relativ intensive Absorption der Carbonylgruppe dürfte auf eine Wechselwirkung mit der endocyclischen Doppelbindung zurückzuführen sein; vgl. *R. C. Cookson & N. S. Wariyar*, J. chem. Soc. **1956**, 2392.

<sup>9</sup>) *P. Bladon, H. B. Henbest & G. W. Wood*, J. chem. Soc. **1952**, 2737; *O. H. Wheeler & J. L. Mateos*, J. org. Chemistry **21**, 1110 (1956).

liess sich aus VI kein Epoxyd bereiten. Dasselbe trifft für die Carbo-nylgruppe zu, die sich mit Natriumborhydrid unter den üblichen Be-dingungen nicht reduzieren liess und auch unter energischen Bedin-gungen keine Reaktion mit Hydroxylamin und 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin einging.



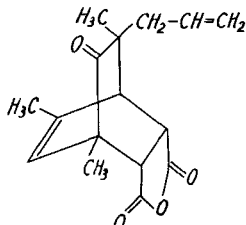
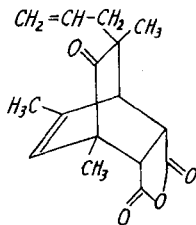
Durch Verseifung des Dimethylesters V ( $R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ ) mit wässriger Lauge resultierte ein Gemisch von kristallisierten Dicarbonsäuren, das sich durch fraktionierte Kristallisation in zwei Dicarbonsäuren V ( $R_3 = \text{H}$ ) vom Smp. 185,5–186,5° und 215,5–216,5° zerlegen liess. Beide Säuren lassen sich bei 160–170°/0,1 mm unverändert sublimieren, was auf die Transstellung der beiden Carboxylgruppen hinweist<sup>10</sup>).

In einem anderen Versuch haben wir das Dienaddukt IV ( $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ) direkt mit wässriger Lauge bei 20° verseift, wobei offensichtlich ein Gemisch der Dicarbonsäuren V ( $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ;  $R_3 = \text{H}$ ) vom Smp. 152–161° resultierte, das durch fraktionierte Kristallisation bisher nicht aufgetrennt werden konnte. Die Diensynthese mit II ( $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ) verläuft offenbar sterisch uneinheitlich<sup>11</sup>).

Ein ganz ähnliches Säuregemisch erhielt man aus dem öligen Addukt, das aus Maleinsäureanhydrid und 2,4,6-Trimethyl-2-allyl-cyclohexadien-(3,5)-on-(1) (II;  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ) bei 33° in 95-proz. Ausbeute entstand. Die Mischprobe zeigte keine Erniedrigung des

<sup>10</sup>) Die Epimerisierung hat vermutlich beim Verseifen des ursprünglichen Anhydrids mit alkoholischer Kalilauge stattgefunden.

<sup>11</sup>) Nimmt man für die Dienaddukte auf Grund der Alder-Regel Endo-Konfiguration an, so könnten die beiden Stereoisomeren IVa und IVb in vergleichbarer Menge entstehen. Vgl. auch <sup>6</sup>).



Smp., und die Infrarotspektren sind praktisch identisch (Fig. 2). Damit ist die Struktur der Maleinsäureanhydrid-Addukte bewiesen.

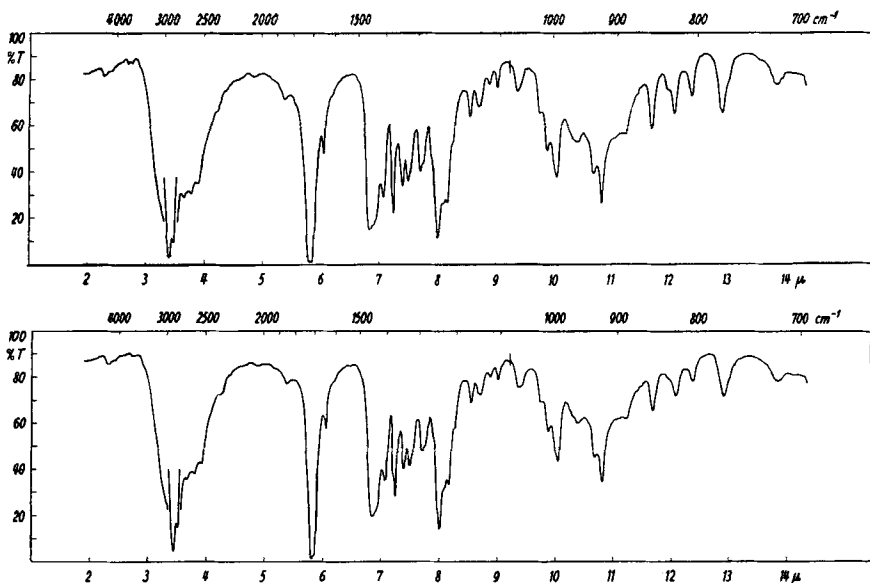


Fig. 2.

IR.-Spektren in Nujol.

Kurve 1: Dicarbonsäure V ( $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{H}$ ), Smp. 152—161°, aus 2,4,6-Trimethylphenylallyläther

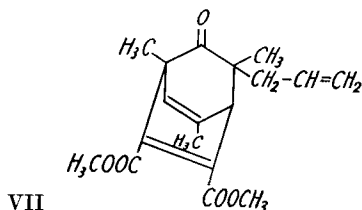
Kurve 2: Dicarbonsäure V ( $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_3 = \text{H}$ ), Smp. 150—162°, aus 2,4,6-Trimethyl-2-allyl-cyclohexadien-(3,5)-on-(1).

Das Cyclohexadienon-Derivat II ( $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ) erhielten wir durch direkte *Claisen'sche* C-Allylierung des Natriumsalzes von 2,4,6-Trimethylphenol mit Allylbromid, neben dem O-Allyläther. Das durch Chromatographie gereinigte flüssige Dienon zeigt eine korrekte Analyse, besitzt im UV. (Alkohol) ein Maximum bei 318 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 3,58$ ), im IR. ( $\text{CCl}_4$ ) eine starke Bande bei 1654  $\text{cm}^{-1}$  (konjugiertes Carbonyl), sowie neben den Vinylbanden eine Doppelbindungsbande bei 1595  $\text{cm}^{-1}$  und wird beim Erhitzen in 2,4,6-Trimethylphenyl-allyläther umgewandelt. Über die Herstellung und weitere Umsetzungen solcher 2-Allyl-2,4,6-trisubstituierten Cyclohexadienone werden wir später ausführlich berichten<sup>12)13)</sup>.

<sup>12)</sup> Inzwischen haben *D. Y. Curtin & R. J. Crawford*, *Chemistry & Ind.* **1956**, 313, durch *Claisen'sche* C-Allylierung von 2,6-Dimethylphenol das 2-Allyl-2,6-dimethyl-cyclohexadien-(3,5)-on-(1) erhalten.

<sup>13)</sup> Auch bei der *Claisen'schen* O-Allylierung von Polyalkylphenolen, wie Mesitol und 2,3,5,6-Tetramethylphenol, mit Natriumalkoholat und Allylbromid in Alkohol bilden sich neben den O-Allyläthern in kleiner Menge 2-Allyl-cyclohexadien-(3,5)-on-(1)-Derivate (UV.-Absorption bei ca. 315 m $\mu$ , IR.-Absorption in der Gegend von 1640 bis 1650  $\text{cm}^{-1}$ ), während der *Hofmann'sche* Abbau von Trimethyl-[3-aryloxy-propyl]-am-

2,4,6-Trimethylphenyl-allyläther reagierte beim Erhitzen auch mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, wobei die ölige Verbindung VII in 70%iger Ausbeute entstand<sup>14</sup>).



Der Stoff zeigt im IR. ( $\text{CCl}_4$ ) Carbonylbanden bei  $1739\text{ cm}^{-1}$  (Ester) und  $1724\text{ cm}^{-1}$  (Ketongruppierung), sowie ausser den Vinylbanden  $1631\text{ cm}^{-1}$  und  $917\text{ cm}^{-1}$  eine Doppelbindungsbande bei  $1666\text{ cm}^{-1}$ . Im UV. macht sich die Maleinestergruppierung durch eine zusätzliche Absorption bei  $250\text{ m}\mu$  bemerkbar (Fig. 1)<sup>15</sup>).

Die glatt verlaufende Abfangreaktion des 2-Allyl-cyclohexadienon-Zwischenproduktes II durch Diensynthese gibt die theoretisch interessante Möglichkeit, die *para-Claisen-Umlagerung* von Arylallyläthern bei der ersten Stufe aufzuhalten und dann wieder weiterlaufen zu lassen, da die *Diels-Alder-Reaktion* reversibel ist. Das folgende Beispiel möge dies erläutern: Das aus 2,6-Dimethyl-4-carbomethoxyphenyl-allyläther (I;  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{COOCH}_3$ ) durch Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid gewonnene Dienaddukt wurde mit methanolischer Kalilauge verseift und nach dem Methylieren mit Diazomethan als Trimethylester gereinigt, der im IR.-Spektrum die erwarteten Absorptionsbanden zeigte. Die Ausbeute an V ( $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2 = \text{COOCH}_3$ ) betrug 73%. Die Verseifung dieses Triesters lieferte die Tricarbonsäure VIII vom Smp.  $219-220^\circ$ . Diese wurde nun mit 1 Mol Anthracen in Diäthylanilin 12 Std. auf  $230^\circ$  erhitzt<sup>16</sup>), wonach man das 2,6-Dimethyl-4-allylphenol in 52-proz. Ausbeute isolierte<sup>17</sup>). Das

moniumhydroxyd die reinen O-Allyläther liefert (keine UV.-Absorption über  $300\text{ m}\mu$ , keine Carbonylbande im IR.). Mit 2,4,6-trisubstituierten Phenolen erhält man praktisch reine O-Allyläther durch nachträgliche thermische Behandlung des Allylierungsproduktes, wobei die Carbonylabsorption stark abnimmt. In anderen Fällen wird der rohe Allyläther in ätherischer Lösung bei  $0^\circ$  zunächst mit Lithiumaluminiumhydrid behandelt und dann der in Pentan gelöste O-Allyläther durch Filtration über aktivem Aluminiumoxyd von dem aus dem Keton gebildeten Alkohol befreit (c.f.<sup>6</sup>).

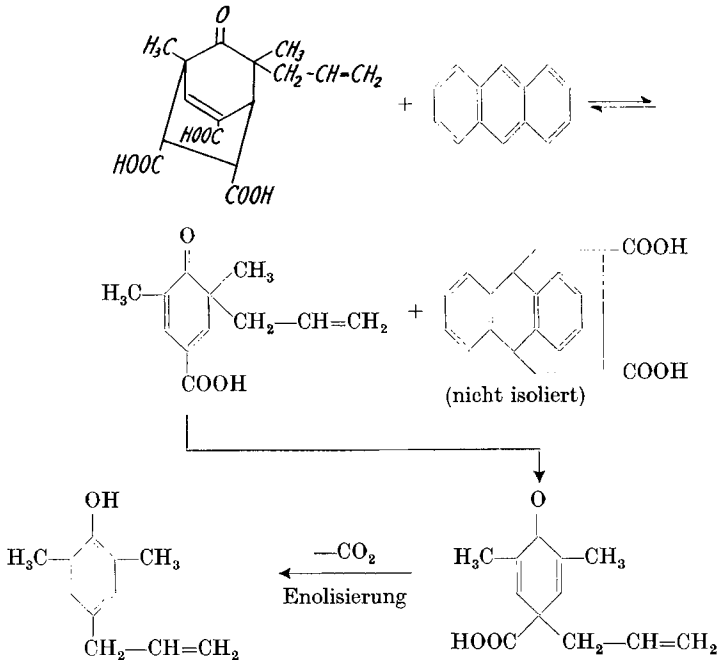
<sup>14</sup>) Diese Dienaddukte sollten sich zur Abklärung der Stereoisomerie der Produkte V eignen. Wir beabsichtigen, gelegentlich entsprechende Versuche auszuführen.

<sup>15</sup>) Im Gegensatz zu den Additionsprodukten aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 1,3-Cyclohexadienen, welche bei  $200^\circ$  in Phtalsäureester und Äthylen zerfallen, scheint VII thermisch recht stabil zu sein.

<sup>16</sup>) Anthracen reagiert mit Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäure oder Fumarsäure schon bei tieferen Temperaturen. Vgl. Organic Reactions IV, S. 28 (1948).

<sup>17</sup>) H. Conroy & R. A. Firestone<sup>6</sup>) erhielten durch Pyrolyse des Maleinsäureanhydrid-Addukts aus 2,6-Dimethyl-4-allyl-cyclohexadien-(3,5)-on-(1) 2,6-Dimethyl-4-allylphenol als Phenylurethan in einer wenig signifikanten Ausbeute von 2,2%.

Phenol wurde durch das Infrarotspektrum und durch Überführung in das kristallisierte Phenylurethan (Ausbeute 62%) vom Smp. 144,5–145,5° charakterisiert. Die sich hierbei abspielenden Reaktionen sind nachfolgend zusammengefasst:



Der eine von uns (F. K.) dankt der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* bestens für ein Stipendium.

### Experimenteller Teil<sup>18)</sup>.

Dienaddukt IV ( $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ): 1 g 2,6-Dimethyl-4-allylphenyl-allyläther, 0,55 g Maleinsäureanhydrid und 2,5 g Diphenyläther hat man im Hochvakuum in einem Pyrexrohr eingeschmolzen und 15 Std. auf 168° erhitzt. Anschliessend liess man das Reaktionsprodukt mit 2 g Kaliumhydroxyd in 40 ml Methanol 70 Std. bei 20° stehen. Darauf wurde mit Wasserdampf destilliert und die zurückbleibende alkalische Lösung mit Äther ausgeschüttelt und dann unter Kühlung angesäuert. Die ausgeschiedenen Säuren wurden in Äther aufgenommen und nach der üblichen Aufarbeitung im Hochvakuum bis 250° (Luftbad) rasch destilliert. Das Destillat wurde zur Reinigung noch zweimal bei 150–160° (Luftbad)/0,05 mm destilliert unter Abtrennung eines bis 120° übergelenden Vorlaufes. Man erhielt 0,64 g (41%) des öligen, schwach gelb gefärbten Dienadduktes.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (300,34) Ber. C 71,98 H 6,71% Gef. C 71,57 H 6,92%

2,4,6-Trimethylphenyl-allyläther<sup>19)</sup>: Zu einer Lösung von 16,3 g reinem Mesitol (Smp. 73–74°) und 2,5 g Natrium in 75 ml abs. Alkohol liess man 13,3 g Allylbromid unter Rühren zutropfen und erhitzte anschliessend 4 Std. unter Rückfluss. Nach

<sup>18)</sup> Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt.

<sup>19)</sup> Dieser Äther wurde inzwischen auch von *Conroy & Firestone*<sup>6)</sup> dargestellt.

der üblichen Aufarbeitung wird der Allyläther in Pentanlösung über Aluminiumoxyd (*Brockmann*) filtriert und anschliessend im Vakuum destilliert. Sdp. 102<sup>o</sup>/11 mm. Ausbeute 15,75 g (89,5%);  $n_{20}^D = 1,5084$ .

$C_{12}H_{16}O$  (176,25) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,51 H 8,91%

Der Stoff enthält, wie aus den UV.- und IR.-Spektren hervorgeht, eine geringe Menge 2,4,6-Trimethyl-2-allyl-cyclohexadien-(3,5)-on-(1).

Dienaddukt V ( $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$ ): 7 g des vorstehend beschriebenen Allyläthers, 4,2 g Maleinsäureanhydrid und 13 g Diphenyläther hat man im Hochvakuum 20 Std. auf 168<sup>o</sup> erhitzt. Anschliessend wurde 2 Tage bei 20<sup>o</sup> mit methanolischer Kalilauge verseift und das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene saure Produkt in wenig Methanol mit Diazomethan methyliert. Der erhaltene Ester wird durch Destillation bei 120—125<sup>o</sup> (Luftbad)/0,03 mm gereinigt und stellt ein hellgelbes zähflüssiges Öl dar; Ausbeute 11,07 g (87,5%). UV.-Spektrum s. Fig. 1.

$C_{18}H_{24}O_5$  Ber. C 67,48 H 7,55  $OCH_3$  19,36%  
(320,37) Gef. „ 67,50 „ 7,77 „ 19,54%

Dicarbonensäuren V ( $R_1 = R_2 = CH_3$ ;  $R_3 = H$ ). a) 1,13 g des voranstehenden Dimethylesters lässt man mit 10 ml Dioxan und 20 ml 5-proz. wässriger Kalilauge 12 Std. bei 20<sup>o</sup> und 5 Std. bei 70<sup>o</sup> stehen. Anschliessend wird im Vakuum eingeeengt und nach dem Ansäuern mit Äther ausgezogen. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende kristalline Produkt wird nach dem  $\Delta$ -Verfahren fraktioniert aus Äther-Pentan umkristallisiert. Aus den Spitzenfraktionen erhält man die Dicarbonsäure vom Smp. 185,5—186,5<sup>o</sup> (A) und aus den Mutterlauge eine stereoisomere Säure vom Smp. 215,5<sup>o</sup>—216<sup>o</sup> (B). Beide Säuren lassen sich bei 160—170<sup>o</sup> (Luftbad) im Hochvakuum ohne Veränderung sublimieren.

$C_{16}H_{20}O_5$  (292,32) Ber. C 65,73 H 6,90%  
Dicarbonsäure A Gef. „ 65,88 „ 7,08%  
Dicarbonsäure B Gef. „ 65,91 „ 6,97%

b) In einem weiteren Versuch wurde das Reaktionsprodukt aus dem Allyläther und Maleinsäureanhydrid nach dem Verdünnen mit etwas Dioxan mit 2-n. wässriger Kalilauge über Nacht mit dem Vibrator verrührt. In diesem Fall sollten Epimerisierungen ausgeschlossen sein. Die erhaltene Dicarbonsäure schmolz nach mehrmaligem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 152—161<sup>o</sup>. Es handelt sich offenbar um ein Gemisch von Stereoisomeren. IR.-Spektrum s. Fig. 2.

$C_{16}H_{20}O_5$  (292,32) Ber. C 65,73 H 6,90% Gef. C 65,77 H 7,22%

Zum selben Stereoisomeren-Gemisch kam man auch ausgehend von 2,4,6-Trimethyl-2-allyl-cyclohexadien-(3,5)-on-(1): 93 mg des Dienons in 1 ml trockenem Benzol liess man mit 66 mg Maleinsäureanhydrid über Nacht bei 37<sup>o</sup> stehen. Anschliessend wurde nach Abtrennung eines kleinen Verlaufes bei 130—140<sup>o</sup> (Luftbad) im Hochvakuum destilliert. Ausbeute an Dienaddukt 139 mg (96%).

$C_{16}H_{18}O_4$  (274,31) Ber. C 70,05 H 6,62% Gef. C 70,26 H 6,94%

Die mit kalter wässriger Lauge erhaltene Dicarbonsäure schmolz nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 150—162<sup>o</sup>. IR.-Spektrum s. Fig. 2.

$C_{16}H_{20}O_5$  (292,32) Ber. C 65,73 H 6,90% Gef. C 65,74 H 6,98%

Hydrierungsprodukt VI aus dem Dimethylester V ( $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$ ). 454 mg Dimethylester in 5 ml Eisessig nahmen mit 60 mg 5-proz. Palladium-Kohle innerhalb 15 Min. 1 Mol. Wasserstoff auf, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam. Nach der üblichen Aufarbeitung hat man das Dihydroprodukt durch Destillation bei 125—130<sup>o</sup> (Luftbad)/0,05 mm gereinigt. Die Ausbeute an farblosem zähen Öl ist praktisch quantitativ.

$C_{18}H_{28}O_5$  (322,39) Ber. C 67,07 H 8,13% Gef. C 67,30 H 8,38%

Es gelang nicht, auch bei Verwendung von aktivem Platinoxid, in Eisessig die zweite Doppelbindung zu hydrieren.

Dienaddukt VII, 1,76 g 2,4,6-Trimethylphenyl-allyläther und 1,7 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden unter Stickstoff 15 Std. auf 175° (Rückfluss) erhitzt. Durch Destillation bei 100—110° (Luftbad)/0,1 mm erhielt man 2,24 g (70%) eines hellgelben, viscosen Öles. UV.-Spektrum s. Fig. 1.

$C_{18}H_{22}O_5$  (318,38) Ber. C 67,92 H 6,97% Gef. C 67,61 H 6,90%

Dienaddukt V ( $R_1 = R_3 = CH_3$ ,  $R_2 = COOCH_3$ ). 2,07 g 2,6-Dimethyl-4-carbomethoxy-phenyl-allyläther wurden mit 1,04 g Maleinsäureanhydrid und 4,5 g Diphenyläther im Hochvakuum 48 Std. auf 175° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zur Abtrennung von Neutralteilen mit kalter 5-proz. methanolischer Kalilauge verseift und anschliessend der Säureanteil mit Diazomethan methyliert. Der nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Trimethylester wird durch Hochvakuumdestillation bei 140—145° (Luftbad)/0,05 mm gereinigt. Ausbeute: 2,20 g (72,6%).

$C_{19}H_{24}O_7$  Ber. C 62,62 H 6,64  $OCH_3$  25,55%  
(364,38) Gef. „ 62,83 „ 6,91 „ 25,47%

Tricarbonsäure V ( $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = COOH$ ,  $R_3 = H$ ). 1,5 g des voranstehenden Trimethylesters hat man mit 10 ml Dioxan und 50 ml 5-proz. wässriger Kalilauge 6 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Aufarbeitung lieferte ein Öl, aus dem man durch Umlösen aus Äther-Pentan 1,1 g (83%) farbloser Kristalle vom Smp. 219—220° (Gasentwicklung) erhielt.

$C_{16}H_{18}O_7$  (322,30) Ber. C 59,61 H 5,63% Gef. C 59,34 H 5,64%

Umwandlung der Tricarbonsäure V ( $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = COOH$ ,  $R_3 = H$ ) in 2,6-Dimethyl-4-allylphenol. 482 mg V, 268 mg Anthracen und 10 ml Diäthylanilin wurden im Hochvakuum 12 Std. auf 230° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Verdünnen mit Äther erschöpfend mit 2-n. Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und vom Lösungsmittel wiederum befreit. Den Rückstand erhitzte man mit 30 ml 5-proz. methanolischer Kalilauge 4 Std. auf dem Wasserbad. Nach dem Versetzen mit Wasser sättigte man mit Kohlendioxyd und schüttelte gründlich mit Pentan aus. Der Pentanlösung hat man das Phenol mit *Claisen*-Lauge entzogen und nach der üblichen Weiterverarbeitung bei 100—110° (Luftbad)/12 mm destilliert. Ausbeute: 130 mg (52%).

Das IR.-Spektrum des erhaltenen Phenols erwies sich als identisch mit demjenigen von 2,6-Dimethyl-4-allylphenol. Zur Charakterisierung wurde das aus dem Dienaddukt erhaltene Phenol noch in das Phenylurethan umgewandelt, das nach dem Umlösen aus Methanol bei 144,5—145,5° schmolz. Ausbeute 62%. Misch-Smp. mit einem authentischen Phenylurethan<sup>20</sup>) aus 2,6-Dimethyl-4-allylphenol ohne Erniedrigung.

### Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass die bei der reversiblen *Claisen*-Umlagerung von 2,4,6-trisubstituierten Phenylallyläthern auftretenden Cyclohexadien-(3,5)-on-(1)-Zwischenprodukte sich in guter Ausbeute durch Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid oder Acetylendicarbonsäure-dimethylester abfangen lassen, wodurch direkte Diensynthesen mit diesen Arylallyläthern als potentiellen Dienen möglich sind.

2. Das Dienaddukt aus 2,6-Dimethyl-4-carbomethoxy-phenyl-allyläther mit Maleinsäureanhydrid liefert nach dem Verseifen und nachfolgendem Erhitzen mit Anthracen unter Kohlendioxyd-Abspaltung 2,6-Dimethyl-4-allylphenol.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>20</sup>) D. St. Tarbell & J. F. Kincaid, J. Amer. chem. Soc. **62**, 728 (1940).