

3'.4'.5'-Trioxy-[furano-2''.3''':7.8-flavonol].

Das durch Entmethylierung von 0.5 g der Verb. VI erhaltene Flavonol kam aus Eisessig in gelben Nadeln, die bei 315° verkohlten. Ausb. 0.15 g. 10.322 mg Sbst.: 23.592 mg CO₂, 3.156 mg H₂O.

C₁₇H₁₀O₇. Ber. C 62.6, H 3.1. Gef. C 62.5, H 3.4.

Der Stoff löst sich leicht in verd. Kalilauge mit braunroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Das Acetylderivat kam aus Methanol in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 234—236° (Zers.).

Diese Arbeit ist ein Teil der von dem einen von uns (A. S.) der Universität von Mysore vorgelegten Dissertation zur Erlangung des Grades eines Master of Science. Wir sprechen der Universität für die Erlaubnis zur Veröffentlichung unseren Dank aus.

22. Otto Mumm, Hans Hornhardt und Jürgen Diederichsen: Versuche zur Theorie der Allyl-Umlagerung (II. Mitteil.*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1938.)

Nachdem Claisen und Mitarbeiter an einigen Beispielen gezeigt hatten, daß nach der Umlagerung von Phenylallyl-äthern in *ortho*-Allyl-phenole ein anderes Kohlenstoffatom des Allyl-Restes die Bindung vermittelt, wie vorher, blieb die Frage, ob es sich hier um einen Vorgang handelt, der regelmäßig eintritt, lange Zeit unbeantwortet. Der zwingende Beweis dafür, daß bei einer Wanderung des ungesättigten Restes von Stellung 1 nach 3 ein solches „Umklappen“ zwangsläufig erfolgt, wurde von uns*) an dem Beispiel der Umwandlung eines Imido-allyl-äthers in das isomere Säure-allyl-amid erst unlängst erbracht.

Verständlich wird dieses Verhalten, wie wir zeigten, wenn der Vorgang mit Hilfe von Elektronenformeln dargestellt wird. Dabei ist es unwesentlich, wie die folgende Formulierung einer Phenyl-allyl-äther-Umlagerung, bei der die Enolisierung als letzter Schritt weggelassen ist, erkennen läßt, ob das als Zwischenstufe auftretende Sechsringgebilde so geschrieben wird, wie wir es in Anlehnung an einen Vorschlag von E. Hückel in unserer früheren Arbeit taten, oder ob man es nach B. Eistert¹⁾ als mesomere Grenzformel schreibt.

Wir geben unserer Schreibweise den Vorzug, weil sie den mesomeren Zwischenzustand besser zum Ausdruck bringt als die Formel Eisterts, die nur für den bestimmt niemals erreichten Grenzzustand gilt.

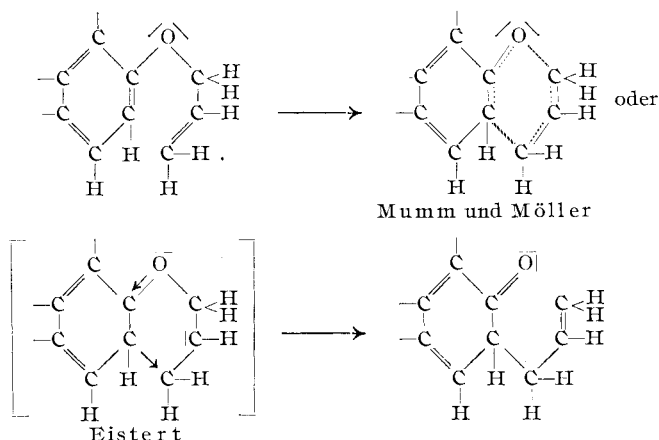
Die alten Valenzstrichformeln versagten hier vollkommen, und infolgedessen konnte die Vorstellung, die Claisen und Tietze²⁾ sich von dem Mechanismus der Allyl-Umlagerung machten, nicht recht befriedigen. Vielleicht, sagen sie, nimmt diese den zunächst nicht erwarteten Verlauf, „weil das γ -Kohlenstoffatom von vornherein (schon in dem Allyl-äther) dem Ortho-kohlenstoffatom des Kerns stark genähert ist. Der Vorgang würde dann folgender sein: In dem Maße, wie durch die sich erhöhende Temperatur der Zusammenhang zwischen dem Allyl- und dem Sauerstoff gelockert und

*) I. Mitteil.: Mumm u. Möller, B. **70**, 2214 [1937].

¹⁾ „Tautomerie und Mesomerie“, Stuttgart 1938, S. 97.

²⁾ B. **58**, 278 [1925].

schließlich, bei einem bestimmten Temperaturgrad, ganz aufgehoben wird, tritt durch gleichzeitig erfolgenden Bindungswechsel im Kern eine neue Valenz am Orthokohlenstoffatom hervor, von der das Allyl im selben Augenblick, wo es sich vom Sauerstoff völlig ablöst, an dem räumlich am nächsten gelegenen γ -Kohlenstoffatom erfaßt wird“.



War der Verlauf der Allyl-Umlagerung von uns richtig gedeutet, so mußte mit einem „Umklappen“ des Allylrestes immer dann gerechnet werden, wenn eine intermediäre Ringbildung möglich war, wie bei dem formulierten Beispiel oder der Umlagerung von Imido-allyl-äthern, also bei einer Wanderung des Restes von Stellung 1 nach 3.

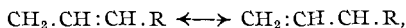
Wie aber lagen die Verhältnisse, wenn die Ausbildung eines solchen Ringes nicht in Frage kam, also z. B. bei der Umlagerung eines Phenyl-allyl-äthers in *p*-Allyl-phenol, die immer dann eintritt, wenn beide *ortho*-Stellungen besetzt sind? Nach Claisen und Tietze³⁾ ist es „möglich und aus verschiedenen Gründen sogar wahrscheinlich, daß sie alsdann normal (also ohne „Umklappen“) verläuft“.

Experimentell war aber auch diese Frage noch nicht geprüft worden, und deshalb haben wir in unserer früheren Mitteilung*) begonnen, dies nachzuholen. Unsere ersten Versuche schienen die Erwartungen von Claisen und Tietze zu bestätigen, denn während der durch Vermittlung des Kohlenstoffatoms 3 im Phenyläther an Sauerstoff gebundene Cinnamylrest nach der Wanderung in die *o*-Stellung mit dem Kohlenstoffatom 1 an den Kern gebunden ist, zeigte sich, daß nach seiner Wanderung in die *p*-Stellung wieder, wie vorher, das Kohlenstoffatom 3 die Bindung vermittelte. Ebenso lagen die Verhältnisse bei der Umlagerung von Phenyl-crotyl-äther.

Der Beweis dafür, daß die Allyl-Umlagerung nach der *p*-Stellung stets normal (also ohne „Umklappen“) verläuft, war, worauf wir ausdrücklich hinwiesen, durch diese Versuche aber noch keineswegs erbracht. Im Gegenteil, denn aus theoretischen Erwägungen mußte in bestimmten Fällen auch hier mit einem „Umklappen“ gerechnet werden. Wenn nämlich bei der Umlagerung ein Ringgebilde der oben angegebenen Art nicht entstehen kann, bleibt von vornherein eigentlich nur die Möglichkeit eines intermediären Zerfalls

³⁾ B. 59, 2347 [1926].

in freie Radikale oder in Ionen übrig. Unter diesen Umständen müßte aber die Umlagerung z. B. von zwei isomeren Phenyl-homoallyl-äthern, die sich nur dadurch unterscheiden, daß der eine den Homoallylrest mit dem Kohlenstoffatom 1, der andere mit dem Kohlenstoffatom 3 an Sauerstoff gebunden enthält, zu einem und demselben *p*-Homoallyl-phenol führen. In beiden Fällen hätte doch der Homoallyl-Rest, einerlei ob er als Ion oder als Radikal abgespalten wird, die gleiche Summenformel C_3H_4R , und ein Unterschied bestände nur insofern, als die positive Ladung bzw. die freie Valenz zunächst an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen aufträte. Die Spaltstücke ständen also im Verhältnis der Mesomerie zueinander,



und folglich müßten beide Versuchsreihen dasselbe Endprodukt ergeben, oder mit anderen Worten, in einem Falle müßte ein „Umklappen“ erfolgen.

Um zu prüfen, ob diese Erwartungen zutreffen, wählten wir die beiden isomeren Äthylallyl-äther des *o*-Kresotinsäure-methylesters (I und II) als Versuchsobjekte. Wir gewannen sie durch Umsetzung des *o*-Kresotinsäure-methylesters in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natrium-methylat mit 3- bzw. 1-Äthylallyl-chlorid, $Cl \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_2H_5$ bzw. $Cl \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH : CH_2$, die wir im wesentlichen nach den Angaben von Meisenheimer und Link⁴⁾ herstellten.

Die beiden isomeren Äthylallyl-äther, deren Eigenschaften sonst sehr ähnliche sind, unterscheiden sich grundsätzlich in ihrem Verhalten gegen methylalkoholische Kalilauge. Während der Äther mit geradkettigem ungesättigten Rest (I) unter Verseifung der Carboxmethylgruppe glatt die zugehörige 2-Äthylallyloxy-3-methyl-benzoesäure (III) liefert, erleidet derjenige mit verzweigter Kette (II) gleichzeitig mit der Verseifung eine völlige Umlagerung in die isomere 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäure (VIII)^{4a)}.

Diese Reaktion ist für den Mechanismus der Allyl-Umlagerung sehr aufschlußreich. Sie beantwortet uns nämlich die Frage, die bisher offen gelassen werden mußte, ob es sich bei der Wanderung des Allyl-Restes in die *p*-Stellung um eine intermediäre Aufspaltung in Radikale oder Ionen handelt. Träfe das letztere zu, wie Eistert annimmt, so würde der größte Teil des positiven Äthylallyl-Ions mit den reichlich vorhandenen Hydroxylionen zweifellos den zugehörigen Alkohol bilden, und dementsprechend müßte neben der 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäure (VIII) auch Kresotinsäure in großer Menge als Nebenprodukt auftreten, was aber nicht der Fall ist.

Es kann sich demnach nur um eine Radikal-Dissoziation handeln. Dann mußte aber mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das Allylradikal, bevor es vom *p*-Kohlenstoffatom des Benzolkernes wieder gebunden wird, sich teilweise stabilisiert, entweder durch Zusammentritt zweier Radikale zum Diallyl oder durch Bildung eines Diens (Allen) unter Abspaltung eines Protons. Letzteres würde dann natürlich von dem anderen Radikal weggefangen werden und dieses in das zugehörige Phenol verwandeln.

⁴⁾ A. 479, 254 [1930].

^{4a)} Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wurde von Hahn u. Wassmuth beobachtet. B. 67, 700 [1934].

Das Auftreten von Diallyl und Allen bei Allyl-Umlagerungen war nun aber bereits von Claisen⁵⁾ sowie Claisen und Tietze⁶⁾ wiederholt tatsächlich beobachtet worden, und darin liegt eine starke Stütze für die Richtigkeit unserer Deutung des Reaktionsverlaufes. Besonders fanden diese beiden Forscher, daß bei Umlagerungsversuchen mit solchen Phenyl-allyl-äthern, deren *p*- und beide *o*-Stellungen substituiert waren, um eine Wanderung des Allylrestes in den Kern zu unterbinden, „fast die ganze Menge des Allyls in Form von Allen und Diallyl abgespalten wird und in großen Mengen die freien Phenole zurückgebildet werden“.

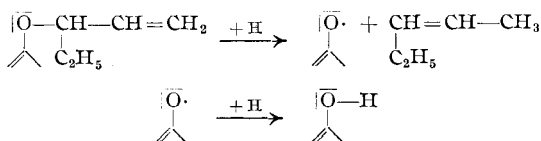
In Übereinstimmung damit erhielten auch wir bei unseren Umlagerungsversuchen außer dem erwarteten Allyl-phenol immer erhebliche Mengen des freien Phenols, also von *o*-Kresotinsäure-ester, als Nebenprodukt.

Die viel geringere Haftfestigkeit am Sauerstoff des ungesättigten Restes mit verzweigter Kette, verglichen mit dem geradkettigen, die sich bei den Verseifungsversuchen zeigt, hat zur Folge, daß die Umlagerung des Phenyl-allyl-äthers mit verzweigter Kette (II) in das isomere *p*-Allyl-phenol schon bei der Darstellung oder längerem Aufbewahren langsam einsetzt.

Bevor in der Verseifung eine Reaktion gefunden wurde, durch die sich die beiden Allyl-äther in charakteristischer Weise unterscheiden, war auch versucht worden, die ungesättigten Reste durch katalytische Hydrierung fester an den Sauerstoff zu binden, um die den erwarteten Estern entsprechenden freien Säuren zur Kennzeichnung der isomeren Allyl-äther mit heranziehen zu können.

Überraschenderweise nahm die Hydrierung aber einen ganz anderen Verlauf. Zwar wurde etwa ein Mol. Wasserstoff verbraucht, aber statt daß es sich an die Doppelbindung anlagerte, diente es dazu, die Bindung zwischen Sauerstoff und dem ungesättigten Rest zu sprengen, so daß aus beiden Äthern ein und dasselbe Phenol, *o*-Kresotinsäure-ester (V), entstand.

Dieser Vorgang ist nur so zu verstehen, daß zunächst ein Wasserstoffatom an das äußerste Ende der Doppelbindung addiert wird, daß diese alsdann zum anderen Nachbarkohlenstoffatom hinübergreift und dadurch dessen an und für sich schon lockere Bindung mit dem Sauerstoffatom löst. Die dabei am Sauerstoff auftretende freie Valenz wird schließlich durch das zweite Wasserstoffatom abgesättigt, z. B.:



Die hiernach zu erwartende Verlagerung der Doppelbindung soll gelegentlich experimentell nachgeprüft werden.

Ob statt der Wasserstoffatome Wasserstoffionen und Elektronen wirksam sind, was aber an dem Reaktionsverlauf nichts wesentliches ändern würde, kann vorerst nicht entschieden werden.

Auch für die Theorie der katalytischen Hydrierung ist dieser eigentümliche Reaktionsverlauf nicht ohne Bedeutung. Er liefert uns doch einen Beweis dafür, daß der Wasserstoff in Form von Atomen (oder Ionen) addiert wird,

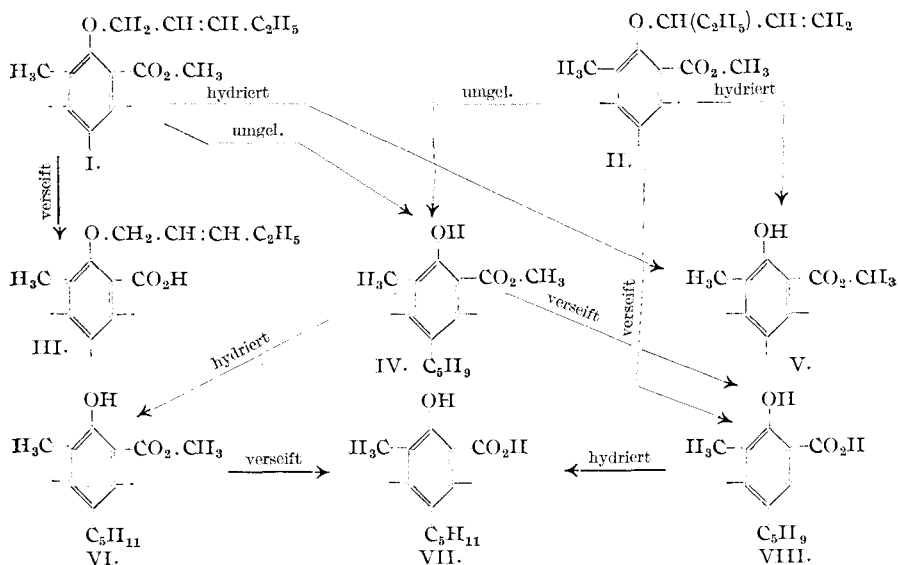
⁵⁾ A. 418, 96 [1919].

⁶⁾ A. 449, 85, 94 [1926].

und daß die Addition der beiden Atome nicht gleichzeitig, sondern nacheinander erfolgt.

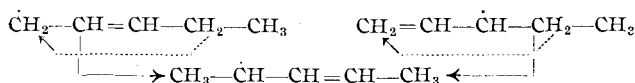
Nachdem die beiden isomeren Allyl-äther I und II nunmehr in ihrem Verhalten hinreichend gekennzeichnet waren, lagerten wir sie durch mehrstündiges Kochen ihrer Diäthyl-anilin-Lösung in die isomeren *p*-Allyl-phenole um. Dabei führten beide Versuche zu ein und demselben, als 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäure-methylester (IV) zu bezeichnenden Produkt. Da die Siedepunkte der Ester natürlich allein zur Identifizierung nicht ausreichten, wurden Proben beider Umwandlungsprodukte verseift, wobei die gleiche gut krystallisierende und durch ihren Schmelzpunkt leicht zu identifizierende 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäure (VIII) entstand. Diese Säure erwies sich auch als identisch mit der bei der Verseifung des Allyl-äthers mit verzweigter Kette erhaltenen.

Zur weiteren Kennzeichnung wurde die Doppelbindung in der Seitenkette hydriert, und zwar bei dem Umlagerungsprodukt von II direkt, wobei ein Präparat des Allyl-äthers, bei dem die Umlagerung schon teilweise eingetreten war, als Versuchsobjekt diente. Der so erhaltene 2-Oxy-3-methyl-5-pentyl-benzoesäure-methylester (VI) wurde dann zur zugehörigen Säure VII verseift. Bei dem Umwandlungsprodukt von I dagegen wurde erst verseift (zu VIII) und dann hydriert, wobei dieselbe durch Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse identifizierte 2-Oxy-3-methyl-5-pentyl-benzoesäure (VII) wie bei dem vorigen Versuch erhalten wurde.

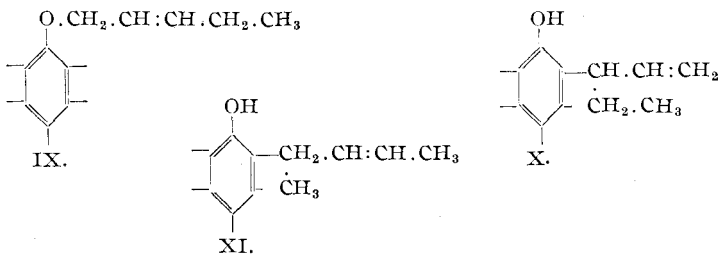


Durch diese Versuchsergebnisse ist eigentlich die Frage, die wir uns gestellt hatten, bereits beantwortet, und zwar in dem erwarteten, aus theoretischen Überlegungen abgeleiteten Sinne, daß nämlich, entgegen der Voraussage von Claisen und Tietze, auch bei der Wanderung des Allylrestes vom Sauerstoff an das *para*-Kohlenstoffatom in bestimmten Fällen mit einem „Umkappen“ des ungesättigten Restes gerechnet werden muß.

Unentschieden bleibt jedoch noch, ob das „Umklappen“ bei der Umlagerung des Phenyl-allyl-äthers mit gerader Kette (I), oder desjenigen, dessen ungesättigter Rest eine verzweigte Kette besitzt (II), eintritt. Die Beantwortung auch dieser Frage wäre aus zwei Gründen nicht ohne Interesse. Erstens könnte dadurch entschieden werden, welches von den beiden ungesättigten Radikalen, deren Auftreten wir bei der Umlagerung annehmen müssen, das stabile ist; und zweitens würde sich zeigen, ob es, bevor sich die beiden Spaltstücke am *p*-Kohlenstoffatom wieder zusammenschließen, wirklich bei der bisher allein in Betracht gezogenen valenzchemischen Verschiebung sein Bewenden hat, oder ob nicht vielleicht unter Wanderung eines Wasserstoffatoms auch noch eine Verlagerung der Doppelbindung mehr nach der Mitte des Moleküls stattfindet:



Ein Fall dieser Art scheint uns bereits vorzuliegen in Arbeiten von W. M. Lauer und W. F. Filbert⁷⁾ und Ch. D. Hurd und M. P. Puterbaugh⁸⁾, die bei der Umlagerung des unsubstituierten Phenyl-äthylallyl-äthers (IX) neben dem in erwarteter Weise unter „Umklappen“ des ungesättigten Restes entstandenen *o*-Äthylallyl-phenol (X) auch erhebliche Mengen der Verbindung XI auffanden:



Wir sehen die Ursache für diesen zunächst unerwarteten Reaktionsverlauf in der soeben von uns diskutierten Möglichkeit und erkennen aus dem Befunde der amerikanischen Forscher zugleich, daß auch bei der Wanderung des Allylrestes in die *o*-Stellung intermediär statt einer Ringschließung, welche die Regel bildet, gelegentlich, wie bei der Wanderung in die *p*-Stellung, als Nebenreaktion ein Zerfall in Radikale eintreten kann.

Um zu entscheiden, welches Kohlenstoffatom des Pentenyl-Restes bei der von uns studierten Reaktion nach der Umlagerung an das *p*-Kohlenstoffatom des Benzolkernes gebunden ist, versuchten wir, die ungesättigte Seitenkette an der Stelle der Doppelbindung zu sprengen.

Dazu wurden zwei Wege eingeschlagen, von denen der eine die freie Säure VIII, der andere deren Methylester zum Ausgangspunkt nahm.

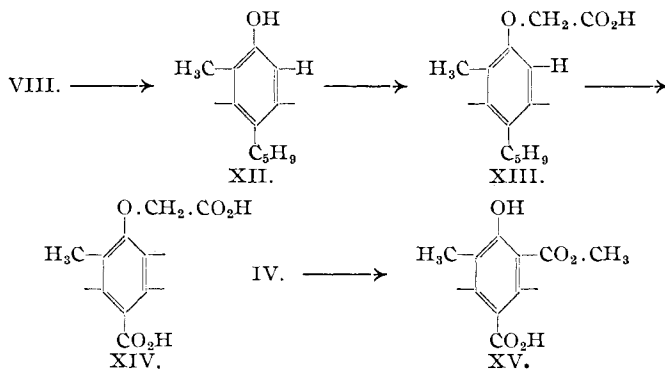
Die Säure wurde zunächst zu XII decarboxyliert, alsdann die Hydroxylgruppe mit Hilfe von Chloressigsäure unter Umwandlung in die entsprechende Phenoxyessigsäure (XIII) geschützt und schließlich in aceton-wäßriger Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert. Das Oxydationsprodukt erwies

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1388 [1936].

⁸⁾ Journ. organ. Chem. **2**, 381 [1937].

sich als identisch mit der von Mumm und Möller unter den gleichen Bedingungen aus der entsprechenden Crotyl-Verbindung erhaltenen [2-Methyl-4-carboxy-phenoxy]-essigsäure (XIV) und war demnach unter völliger Aboxydation der Seitenkette entstanden.

Der Ester IV wurde nach der Methode von F. G. Fischer und Mitarbb.⁹⁾ der Ozonisation in Essigester-Lösung, mit nachfolgender Zersetzung des Ozonides mittels katalytisch erregten Wasserstoffs und Oxydation des entstandenen Aldehyds zur Säure, unterworfen. Aber auch hier ließ sich bisher nur ein Stoff isolieren, bei dem die Seitenkette ebenfalls bis auf die Carboxylgruppe aboxydiert war, nämlich der 2-Oxy-3-methyl-isophthalsäure-(1.5)-methylester (XV). Als Nebenprodukt wurde etwas Formaldehyd in Gestalt seiner Dimedon-Verbindung erhalten, aus dessen Auftreten wegen der sehr geringen Menge irgend welche Schlüsse auf die Konstitution des Umwandlungsproduktes aber nicht möglich sind.



Diese Versuchsergebnisse würden ohne weiteres verständlich werden, wenn das freie Radikal, bevor es an das *p*-Kohlenstoffatom tritt, durch eine der oben formulierten ähnliche, allerdings weniger wahrscheinliche Wanderung eines Protons eine Verschiebung der Doppelbindung an das Ende der Kette erlitt, und das entstandene Phenol demnach in der *p*-Stellung nicht den Äthyl-allyl-, sondern den Äthyl-propenyl-Rest enthielte.

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist nicht ganz leicht zu treffen, weil nicht bekannt ist, ob die Reaktionen, durch welche sich Allyl- und Propenyl-Verbindungen unterscheiden, auch für Homo-allyl- und Homo-propenyl-Verbindungen gelten.

Daß es uns nicht gelang, unter den Bedingungen, unter denen sonst Allyl-Verbindungen in Propenyl-Verbindungen übergehen, unsere 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäure (VIII) in ein Isomeres umzulagern, spricht demnach nicht gegen ihre Auffassung als Allyl-Derivat. Dies um so weniger, als nach den Erfahrungen von v. Braun und Schirmacher¹⁰⁾, die vergeblich versuchten, das β -Butenyl-*p*-anisol in das α -Butenyl-anisol umzulagern, die Umlagerungsfähigkeit auf wahre Allyl-Derivate beschränkt zu sein scheint.

Aus diesem Grunde möchten wir andererseits aber auch aus dem Ausbleiben der für Propenyl-Verbindungen charakteristischen Pikratbildung und Reduktion von Mercuriacetat zu Mercuroacetat nicht unbedingt auf die Anwesenheit eines Äthyl-allyl-Restes schließen.

⁹⁾ B. 65, 1467 [1932].

¹⁰⁾ B. 56, 539 [1923].

Den wichtigsten Beweis dafür sehen wir vielmehr in dem Verlauf der Claisenschen Eugenol-Synthese, aus dem mit Sicherheit hervorgeht, daß während der Wanderung des Allylrestes vom Sauerstoff zum *p*-Kohlenstoffatom eine Verlagerung der Doppelbindung nicht eintritt. Es ist daher kaum anzunehmen, daß der Homo-allyl-Rest sich anders verhält.

Ein Vergleich der Schmelzpunkte unserer Äthylallyloxymethyl-benzoesäure (III) (63—64°) und der isomeren Oxy-methyläthylallyl-benzoesäure (VIII) (116°) mit denjenigen der analog gebauten Zwischenprodukte der Eugenol-Synthese (65° bzw. 125—127°), die sich nur durch Ersatz der Methyl- durch die Methyloxy-Gruppe und des Äthylallyl- durch den Allyl-Rest von unseren Stoffen unterscheiden, stützt ebenfalls die Auffassung der letzteren als Äthyl-allyl-Verbindungen. Propenyl-Derivate haben nach den Erfahrungen Claisens einen viel höheren Schmelzpunkt als die Allyl-Verbindungen.

Da demnach der völlige Abbau der Seitenkette bis zur Carboxylgruppe allem Anschein nach nur durch experimentelle Unzulänglichkeiten bedingt wurde, setzen wir unsere Versuche zur endgültigen Aufklärung der Verhältnisse fort.

Beschreibung der Versuche.

1) 1-Chlor-penten-(2) und 3-Chlor-penten-(2).

Äthyl-vinyl-carbinol, hergestellt nach M. Bouis¹¹⁾ durch Umsetzen von Acrolein mit Äthyl-magnesiumbromid, wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff nach Meisenheimer und Link¹²⁾ in ein Gemisch obiger Chloride übergeführt. Zur Trennung der beiden isomeren Chloride voneinander bewährte sich die Fraktioniersäule nach Jantzen¹³⁾ ausgezeichnet. Aus 140 g Rohgemisch wurden nach 2-maliger Destillation 51 g des Chlorids mit gerader Kette vom Sdp. 109—110° und 40 g desjenigen mit verzweigter Kette vom Sdp. 92—93° erhalten.

2) Darstellung der isomeren Phenyl-äthylallyl-äther.

a) 3-Äthyl-allyl-äther (I) (I): Eine Lösung von 2.2 g Natrium in 25 ccm Methanol wurde bei Zimmertemperatur allmählich mit 18.5 g *o*-Kresotinsäure-methylester versetzt und bis zum schwachen Sieden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei krystallisierte das Na-Phenolat aus. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde dann eine Menge von 13 g des Chlorids vom Sdp. 109—110° hinzugegeben und abermals auf dem Wasserbade erwärmt bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, was nach 6 Stdn. erreicht war.

Nach dem Absaugen des ausgeschiedenen Kochsalzes (5.3 g) wurde die Lösung mit der doppelten Menge Äther versetzt und zur Entfernung unveränderten Kresotinsäure-esters 3-mal mit verd. Natronlauge und 1-mal mit Wasser ausgeschüttelt. Das nach dem Trocknen der Lösung mit MgSO₄ und Abdampfen des Äthers zurückgebliebene Rohprodukt (24.5 g) ging unter 1.1 mm bei etwa 125° über. Die Analysensubstanz wurde noch ein zweites Mal destilliert, worauf die FeCl₃-Reaktion so gut wie negativ war.

4.526 mg Sbst.: 11.865 mg CO₂, 3.140 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₃. Ber. C 71.75, H 7.75. Gef. C 71.50, H 7.76.

¹¹⁾ Ann. Chim. [10] **9**, 407 [1928].

¹²⁾ A. **479**, 254 [1930].

¹³⁾ Dechema-Monographie, Bd. **5**, Nr. 48, Berlin 1932. — Der Apparat wurde von Greiner und Friedrichs, Stützerbach (Thüringen), bezogen.

b) 1-Äthyl-allyl-äther (1) (II): Die Darstellung erfolgte im wesentlichen ebenso wie bei dem isomeren Äther, doch wurde das Chlorid in größerem Überschuß angewendet. Auf 2 g Natrium in 25 ccm Methanol kamen 15 g *o*-Kresotinsäure-ester und 12.7 g Chlorid vom Sdp. 92—93° (35% Überschuß). Nach 2-stdg. Erwärmen konnten bereits 3.4 g NaCl abfiltriert werden, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mußte aber noch 9 Stdn. weiter erhitzt werden. Nach dem Wegsaugen des Methylalkohols wurde mit Wasser versetzt und 2-mal mit einer Äther-Petroläther-Mischung extrahiert. Der Extrakt wurde 3-mal mit 2-*n*. Natronlauge und 1-mal mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt (15.5 g) wurde im Hochvakuum destilliert. Sdp._{0.8-1.2} 125—128°. Nur ganz schwache FeCl₃-Reaktion.

5.114 mg Sbst.: 13.505 mg CO₂, 3.600 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₃. Ber. C 71.75, H 7.75. Gef. C 72.02, H 7.88.

3) Verseifung der isomeren Äther.

a) 3-Äthyl-allyl-äther (1) (I): 1 g des Äthers erhitzte man mit 4 g 30-proz. methylalkohol. Kalilauge 3 Min. auf dem Wasserbade. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, die Lösung zur Entfernung von Spuren unverseifter Substanz ausgeäthert und die durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure ausgefällte Säure mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Eindunsten der Ätherlösung wurde der Rückstand noch 2-mal aus Hexan umkrystallisiert, wobei man die erwartete 2-Äthylallyloxy-3-methyl-benzoesäure (III) vom Schmp. 63—64° rein erhielt. Sie zeigte keine FeCl₃-Reaktion.

5.011 mg Sbst.: 13.035 mg CO₂, 3.230 mg H₂O.

C₁₃H₁₆O₃. Ber. C 70.87, H 7.33. Gef. C 70.94, H 7.21.

b) 1-Äthyl-allyl-äther (1) (II): Der isomere Äther lieferte bei der Verseifung unter den gleichen Bedingungen die 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäure (VIII) vom Schmp. 116°, die auch nach vorheriger Umlagerung des Äthers in die entsprechende *p*-Äthylallyl-Verbindung mit nachfolgender Verseifung erhalten wird und unter 6) beschrieben ist. Die Identität wurde durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und die rein blaue FeCl₃-Reaktion sichergestellt.

4) Hydrierung der isomeren Äther.

Die Hydrierung erfolgte in Methanol-Lösung mit Palladiumkolloid als Katalysator. Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme wurde der Katalysator durch einen Tropfen Salzsäure ausgeflockt und abfiltriert, der Alkohol abgedampft und der Rückstand im Vak. destilliert. Das Reaktionsprodukt erwies sich bei beiden Äthern durch die blauviolette FeCl₃-Reaktion, den Siedepunkt und besonders durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der zugehörigen Säure (163°) als *o*-Kresotinsäure-methylester (V).

2.05 g des Äthers mit verzweigter Kette und 40 mg Palladiumkolloid verbrauchten innerhalb 1½ Stde. 215 ccm H₂, statt der für ein Mol. berechneten 196 ccm.

1.11 g des Äthers mit gerader Kette nahmen 153 ccm H₂ auf, statt der für 1 Mol. berechneten 106 ccm.

5) Umlagerung der beiden Äther in das isomere *p*-Äthylallyl-phenol.

13.6 g Äther mit gerader Kette (I) wurden mit 20 g Diäthylanilin etwa 3 Stdn. gekocht. Die erkaltete Lösung wurde mit Äther versetzt und zur Entfernung des Diäthylanilins 4-mal mit verd. H_2SO_4 ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit CaCl_2 getrocknet und abgedampft. Die Destillation des Rückstandes lieferte 3.5 g eines Vorlaufes, der bei $140^\circ/17$ mm siedete und neben wenig Diäthylanilin aus Kresotinsäure-ester, identifiziert durch den Schmelzpunkt der Säure, bestand. Die Hauptfraktion in einer Menge von 8 g siedete bei $170\text{--}175^\circ/17$ mm und erwies sich als 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäure-methylester (IV).

4.710 mg Sbst.: 12.380 mg CO_2 , 3.320 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 71.76, H 7.76. Gef. C 71.73, H 7.89.

Zur Umlagerung des Äthers mit verzweigter Kette (II) verfahren wir ebenso. Auch hier erhielten wir *o*-Kresotinsäure-methylester als Nebenprodukt, während die bei $170\text{--}171^\circ/12$ mm siedende Fraktion identisch war mit dem soeben beschriebenen Umlagerungsprodukt IV des Äthers mit gerader Kette.

5.036 mg Sbst.: 13.325 mg CO_2 , 3.570 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 71.76, H 7.76. Gef. C 72.16, H 7.93.

6) Verseifung der *p*-Äthylallyl-phenole.

Zur Verseifung wurden die unter 5) beschriebenen Umlagerungsprodukte mit 30-proz. methylalkohol. Kalilauge 5 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde die Lösung in eiskalte verd. Schwefelsäure gegossen und die ausgefallene Säure in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 und Abdestillieren des Äthers wurde aus Hexan umkrystallisiert und in beiden Fällen die gleiche Säure vom Schmp. 116° erhalten, die sich auch mit der bereits unter 3b genannten 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäure (VIII) als identisch erwies. Die Identität wurde durch Schmelzpunkte, Mischschmelzpunkte und die rein blaue FeCl_3 -Reaktion bewiesen.

5.167 mg Sbst.: 13.440 mg CO_2 , 3.370 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 70.87, H 7.33. Gef. C 70.94, H 7.30.

7) Hydrierung der *p*-Äthylallyl-phenole.

0.65 g der im vorigen Abschnitt beschriebenen, durch Umlagerung und Verseifung des Äthylallyl-äthers mit gerader Kette (I) erhaltenen 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäure (VIII) vom Schmp. 116° wurden in absol. methylalkohol. Lösung bei Gegenwart von 25 mg Palladiumkolloid hydriert. Innerhalb von 15 Min. wurden statt der für 1 Mol. berechneten 75 ccm 88 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des ausgeflockten Katalysators und Eindampfen der Lösung wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Hexan die entstandene 2-Oxy-3-methyl-5-pentyl-benzoesäure (VII) mit dem Schmp. 84° rein erhalten.

4.738 mg Sbst.: 12.185 mg CO_2 , 3.480 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 70.22, H 8.17. Gef. C 70.14, H 8.22.

Das Umlagerungsprodukt des Äthylallyl-äthers mit verzweigter Kette (II) gelangte als Ester (IV) zur Hydrierung, die unter den gleichen Bedingungen wie oben durchgeführt wurde.

Als Versuchsobjekt diente ein älteres Präparat des Äthylallyl-äthers, bei dem ohne vorheriges Kochen in Diäthylanilin-Lösung schon bei Zimmertemperatur eine teilweise Umlagerung in das *p*-Äthylallyl-phenol (IV) eingetreten war. Dementsprechend entstanden *o*-Kresotinsäure-ester, der sich gemäß dem unter 4) geschilderten Reaktionsverlauf bildete, und der erwartete 2-Oxy-3-methyl-5-pentyl-benzoesäure-methylester (VI) nebeneinander. Sie wurden durch fraktionierte Destillation getrennt, wobei letzterer bei 160°/10 mm übergang. Seine FeCl₃-Reaktion ist rein blau.

4.968 mg Sbst.: 13.040 mg CO₂, 3.910 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₃. Ber. C 71.14, H 8.54. Gef. C 71.59, H 8.81.

Bei der Verseifung mit methylalkohol. Kalilauge entstand daraus dieselbe Säure (VII) vom Schmp. 84°, die in der anderen Versuchsreihe durch direkte Hydrierung der Oxy-methyl-äthylallyl-benzoesäure (VIII) erhalten wurde.

8) 2-Oxy-3-methyl-isophthalsäure-(1.5)-monomethylester (XV).

5.4 g des 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäure-methylesters (IV), in 60 ccm Essigester gelöst, wurden bei -20° bis -12° während 5 Stdn. ozonisiert. Die Zersetzung des Ozonides, das gelöst blieb, erfolgte in der gleichen Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von 0.7 g Pd-CaCO₃. Es wurden 422 ccm = 0.82 Mol. H₂ verbraucht. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert in eine Vorlage, die etwas einer Essigesterlösung von Dimedon enthielt. Aus dem Destillat schied sich bei längerem Stehenlassen 0.08 g Formaldehyd-Dimedon in Form feiner weißer Nadeln und vom Schmp. 188—189° ab.

5.085 mg Sbst.: 13.000 mg CO₂, 3.790 mg H₂O.

HCH(C₈H₁₁O₂)₂. Ber. C 69.86, H 8.22. Gef. C 69.72, H 8.34.

3.1 g des nach dem Abdestillieren des Essigesters zurückgebliebenen rohen Aldehyds, in 150 ccm Aceton gelöst, wurden bei 0° unter ständigem Turbinieren innerhalb von 4 Stdn. mit der 4 Atomen Sauerstoff entspr. Menge einer 2-proz. KMnO₄-Lösung (315 ccm) allmählich versetzt. — Ein Versuch mit der für 2 Atome Sauerstoff berechneten Menge KMnO₄ hatte nicht zum Erfolg geführt.

Nach dem Abfiltrieren des MnO₂ und Abdampfen der Hauptmenge Aceton wurde mit H₂SO₄ angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein öliges Rückstand (1.1 g), der etwa zur Hälfte krystallinisch erstarrte. Die Krystalle, die sich mit wenig Benzol von dem Öl trennen ließen, wurden allein weiter untersucht. Ihr Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren aus Dioxan bei 241°. In ihnen liegt die Verbindung XV vor, die man auch als den Halbesther der 4-Oxy-uvitinsäure bezeichnen kann.

4.955 mg Sbst.: 10.390 mg CO₂, 2.120 mg H₂O.

C₁₀H₁₀O₅. Ber. C 57.14, H 4.80. Gef. C 57.19, H 4.79.

9) [2-Methyl-4-äthylallyl-phenoxy]-essigsäure (XIII).

Zur Decarboxylierung der 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäure (VIII) wurden 3 g in 7 g Dimethylanilin gelöst und 3¹/₂ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dem erkalteten Gemisch entzog man nach dem Versetzen mit Äther das Dimethylanilin durch mehrmaliges Ausschütteln mit verd.

Salzsäure. Beim Abdampfen des Äthers blieben 2.6 g 2-Methyl-4-äthylallyl-phenol (XII), die als Rohprodukt weiter verarbeitet wurden. Ihre Auflösung in 9 g 33-proz. Natronlauge wurde mit 6.5 ccm 50-proz. Chlor-essigsäure versetzt, um nach L. F. Koelsch¹⁴⁾ die phenolische Hydroxylgruppe durch Einführung des Restes $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ zu schützen. Nach kurzem Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere allmählich erstarrte. Unter häufigem Umrühren wurde noch 1 Stde. weiter erwärmt, dann mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Die Phenoxyessigsäure wurde der Ätherlösung alsdann mit Sodalösung entzogen und aus dieser durch Fällen mit Schwefelsäure in einer Menge von 2.7 g gewonnen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 60-proz. Methanol hat sie den Schmp. 112°.

4.946 mg Sbst.: 13.040 mg CO_2 , 3.410 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 71.79, H 7.69. Gef. C 71.91, H 7.71.

10) [2-Methyl-4-carboxy-phenoxy]-essigsäure (XIV).

1 g der [2-Methyl-4-äthylallyl-phenoxy]-essigsäure (XIII), in 75 ccm Aceton und 50 ccm Wasser gelöst, wurde bei 0° unter dauerndem Schütteln tropfenweise mit 100 ccm einer 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung versetzt. Am nächsten Morgen wurde vom abgeschiedenen Mangandioxyd-hydrat abfiltriert, das jetzt farblose Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Die mit MgSO_4 getrocknete Lösung hinterließ beim Verdampfen des Äthers etwa 1 g eines Krystallbreis, der nach dem Abstreichen auf Ton aus einer Dioxan-Wasser-Mischung umkrystallisiert wurde und dann bei 285–288° schmolz. Die Substanz erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit der von Mumm und Möller¹⁵⁾ aus der [2-Methyl-4-crotyl-phenoxy]-essigsäure auf analoge Weise erhaltenen [2-Methyl-4-carboxy-phenoxy]-essigsäure (XIV).

4.877 mg Sbst.: 10.285 mg CO_2 , 2.150 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 57.14, H 4.80. Gef. C 57.52, H 4.93.

11) Versuche zur Identifizierung der Seitenkette als Homoallyl- oder Homo-propenyl-Rest.

0.1223 g des 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäureesters (IV) wurden mit einer Auflösung von Mercuriacetat in Eisessig zunächst 6 Stdn. auf 100° und darauf 5 Stdn. bis zum Sieden der Lösung erhitzt. Zu Beginn des Versuches schied sich eine Spur Mercuroacetat ab, die aber wegen ihrer sehr geringen Menge, und weil sie sich bei der Fortsetzung des Versuches nicht vermehrte, nur einer im Ester enthaltenen kleinen Verunreinigung ihre Entstehung verdanken kann. Ein Anlagerungsprodukt von Mercuriacetat an den Ester war ebensowenig zu isolieren.

Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung wurde immer nur das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Eine Probe der Säure, mit gesättigter methylalkoholischer Kalilauge während 22 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, lieferte beim Aufarbeiten des Versuches das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Eine andere Probe wurde mit der 5-fachen Menge festen Kaliumhydroxyds und wenig Wasser unter häufigem Umrühren 1 Stde. im Ölbad auf 170–180° erhitzt. Auch dabei erlitt die Säure keine Veränderung.

¹⁴⁾ C. 1931 I, 1488.

¹⁵⁾ l. c.