

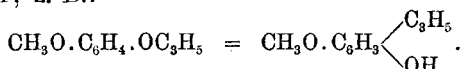
Über die Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren Allylphenole;

von *L. Claisen* und *O. Eisleb*.

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von L. Claisen
in Godesberg a. Rh.]

(Eingelaufen am 22. August 1913.)

Wie der eine von uns¹⁾ vor einiger Zeit mitteilte, wurde an den *Allyläthern mehrerer Phenole* die Beobachtung gemacht, daß dieselben sich sehr leicht, schon unterhalb ihrer Siedepunkte und so gut wie quantitativ, in die isomeren *Allylphenole* umlagern. β -Naphtholallyläther geht in Allyl- β -naphththol, Guajacolallyläther in Allylguajacol, Allyläthersalicylsäureester in Allylsalicylsäureester über; z. B.:



Die Siedepunkte, die diese Allyläther zeigen, kommen also nicht ihnen selbst, sondern den aus ihnen entstandenen Allylphenolen zu.

Da bei den Phenolalkyläthern mit *gesättigten* Alkylen (Methyl, Äthyl usw.) solche Umlagerungen *nicht* zu erzielen sind, nimmt das *Allyl* hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der es vom Sauerstoff an den Kohlenstoff wandert, eine *Ausnahmestellung* ein, wie sie übrigens auch in dem Verhalten der den Phenolallyläthern analog konstituierten O-Allylderivate der 1,3-Ketonsäureester, 1,3-Diketone und Oxymethylenketone zutage tritt. Denn auch diese gehen beim Destillieren glatt in die isomeren C-Allylderivate über, während die entsprechenden O-Methyl- und O-Äthyl-derivate in der Hitze durchaus beständig sind.²⁾

¹⁾ L. Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3157 (1912).

²⁾ Einen Hinweis auf die größere Beweglichkeit des Allyls im Vergleich mit den gewöhnlichen Alkylen hätte man schon in dem Verhalten des Allylrhodanids finden können, das sich bekanntlich bei bloßem Destillieren in das zugehörige Senföl umlagert, während die sonstigen aliphatischen Rhodanide dies erst beim Überhitzen tun.

Von den entstandenen Produkten ergab sich, daß sie wirkliche *Allyl*- und nicht etwa Propenylphenole sind. Denn durch Erhitzen mit Kali konnten sie nochmals umgelagert und in die zugehörigen Propenylverbindungen verwandelt werden.

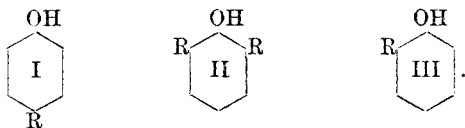
Als Ort für den Eintritt des Allyls ließ sich beim β -*Naphthol* die Orthostellung (α) ermitteln, deren Besetzung in diesem Falle ja auch zu erwarten war. Auffallender war schon, daß auch beim *Guajacol*, wo doch sonst gewöhnlich Parasubstitution erfolgt, das Allyl sich in die Orthostellung begibt. Für den *Salicylsäureester* blieb die Sache damals zweifelhaft, doch hat sich nachträglich ergeben, daß auch in diesem Falle von dem Allyl die Orthostellung¹⁾ gewählt wird.

Hauptsächlich dieserstellungsfrage wegen, dann aber auch um zu sehen, wie weit sich der Geltungsbereich der Reaktion erstreckt, haben wir noch zahlreiche andere Phenolallyläther (teils von einfachen Phenolen und deren Substitutionsprodukten, teils von Phenolcarbonsäureestern, teils von Phenolaldehyden) auf ihr diesbezügliches Verhalten untersucht. In keinem von den 17 Fällen hat die Reaktion versagt, durchweg trat sie mit großer Exaktheit und unter Gewährung einer ausgezeichneten Ausbeute ein. Die Allylphenole, von denen manche durch ihr Vorkommen in der Natur von Interesse sind, werden damit zu einer sehr leicht zugänglichen Körperklasse.

Natürlich waren die Beispiele so gewählt, daß die Umlagerung überhaupt möglich war; d. h. es wurden Phenole angewandt, die zur Aufnahme des Allyls mindestens *eine* der hier in Betracht kommenden Stellungen (Ortho oder Para) frei hatten. Also Phenole entweder vom Typus I mit *besetzter Para- und vollständig freier Orthostellung*; oder solche vom Typus II mit *freier Para- und vollständig besetzter Orthostellung*; oder endlich solche

¹⁾ Ortho und Para stets in bezug auf OH gemeint.

vom Typus III mit zugleich freier Ortho- und Parastellung:



Wie zu erwarten war, tritt bei den Allyläthern von I die Umlagerung sehr leicht ein, unter Bildung eines Orthoallylderivats. Aber auch bei denen von II ist sie unschwer zu bewirken und führt dann zu einem Paraallylderivat. Das größte Interesse bot der Fall III, der zeigen mußte, ob das Allyl, wenn ihm beide Orte zugleich dargeboten sind, die Ortho- oder die Parastellung bevorzugt. Es ergab sich, daß unter diesen Verhältnissen die Orthostellung gewählt wird, für die das Allyl also eine ausgesprochene Vorliebe hat.

Der Übertritt nach *Ortho* kann also als die *Regel*, der nach *Para* als die nur unter bestimmten Verhältnissen stattfindende *Ausnahme* bezeichnet werden. In dieser Hinsicht besteht eine gewisse Analogie dieser Umlagerungen mit denjenigen der phenolkohlensauren Salze, wo das aus dem Salz abdissoziierende Kohlendioxyd ja auch in die Orthostellung eintritt.

Hinsichtlich der Siedepunkte der Allylphenole ergab sich, daß sie meist und zum Teil beträchtlich höher liegen als die der Phenolallyläther, aus denen die Allylphenole erhalten waren.¹⁾ Dasselbe gilt von den spezifischen Gewichten. Eine auffallende Ausnahme bilden die Allyläther solcher Phenole, bei denen dem Hydroxyl eine negative Gruppe (NO₂, COOR, COH) benachbart ist; hier ist die Isomerisierung statt mit einem Aufstieg des Siedepunktes sogar mit einem Abfall verbunden.

Unter Umständen, d. h. wenn nach der ersten Allylierung noch ein weiterer Platz (*Ortho* oder *Para*) für den Eintritt von Allyl frei ist, kann die Umlagerung

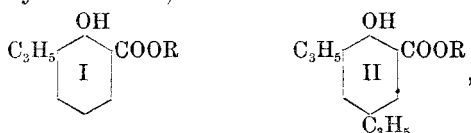
¹⁾ Natürlich konnten hier nur die Vakuumsiedepunkte verglichen werden, da ja beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck die Allyläther ganz oder teilweise in die Allylphenole übergehen.

wiederholt werden. So läßt sich z. B. aus Monoallylguajacol durch nochmalige Allylierung am Sauerstoff und erneute Umlagerung mit guter Ausbeute Diallylguajacol gewinnen:

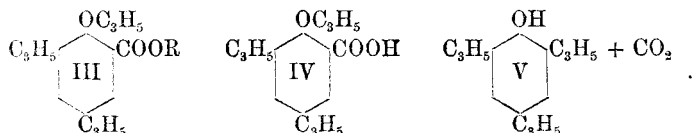


Besonders schön und glatt verlaufen die Umlagerungen bei den Allylätherderivaten der *Phenolcarbonsäureester*, *Phenolcarbonsäuren* und *Phenolaldehyde*. Als neues treten hier die *Carboxyl-* und *Formylverdrängungen* auf, durch die man imstande ist, der *ersten und zweiten* Allylierung oft noch eine *dritte* folgen zu lassen. Wenn nämlich an dem Platze, den das Allyl einnehmen möchte, Carboxyl oder die Aldehydgruppe (COH, Formyl) steht, so verhält sich der Allyläther ganz so, als ob die betreffende Stellung frei wäre. Mit Leichtigkeit werden die genannten Gruppen — die eine als *Kohlendioxyd*, die andere als *Kohlenmonoxyd* — aus dem Molekül verdrängt und durch Allyl ersetzt.

Angenommen z. B., man habe sich aus Salicylsäureester durch ein- und zweimalige Umlagerung Mono- und Diallylsalicylsäureester,

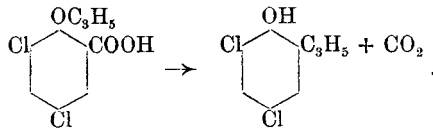


dargestellt, man habe dann nochmals allyliert zu Allylätherdiallylsalicylsäureester (III) und den letzteren zur entsprechenden Säure (IV) verseift, so geht diese, wenn man sie erhitzt, durch Wanderung des Allyls an die Stelle des Carboxyls glatt in Triallylphenol (V) über¹⁾:

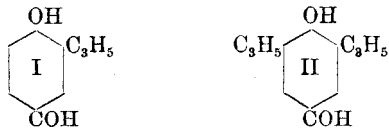


¹⁾ Näheres über diese Carboxylverdrängungen, namentlich darüber, daß es sich hier nicht um *vorherige* Abspaltung von

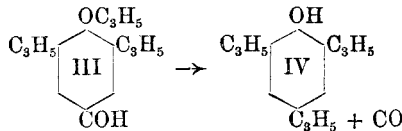
Statt wie hier erst in der dritten Phase, kann, je nach der Art der Allylätherphenolcarbonsäure, die Verdrängung auch schon in der ersten oder zweiten erfolgen. Allylätherdichlorsalicylsäure z. B., die *von vornherein* keinen Platz für die Aufnahme des Allyls frei hat, lagert sich beim Erhitzen *direkt* unter Kohlensäureabspaltung zu Allyldichlorphenol um:



Der Verdrängung des Carboxyls als Kohlendioxyd entspricht die des *Formyls* als *Kohlenmonoxyd*. Als Beispiel diene der Paraoxybenzaldehyd, der zunächst (bei der ersten und zweiten Umlagerung) in normaler Weise Mono- und Diallylderivat ergibt:



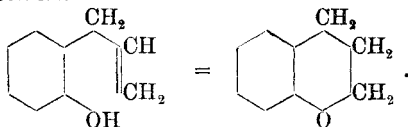
Alliiert man dann nochmals zu dem Allylätherderivat (III) und erhitzt dieses, so wird es unter Wanderung des Allyls an die Stelle des Formyls in Kohlenoxyd und Triallylphenol (IV) gespalten:



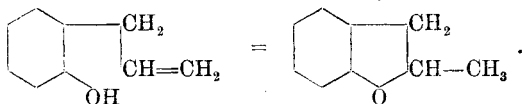
Der Umlagerung der Allyläther in die Allylphenole und der (schon bekannten) weiteren Umlagerung der letzteren in die Propenylphenole kann noch eine *dritte Umlagerung* angeschlossen werden, die sich allerdings

Kohlensäure und *erst nachträglichen* Eintritt von Allyl in die dadurch freigewordene Stellung handelt, siehe in der Einleitung des dritten Abschnitts.

nur auf die *Ortho*allylphenole bezieht. Wenn man die letzteren mit sauren Katalysatoren (z. B. mit salzsaurem Pyridin) kocht, so wandeln sie sich in alkaliunlösliche Isomere von niedrigerem Siedepunkte um. Von vornherein war wahrscheinlich, daß es sich hier um einen Ringschluß handelt, und zwar glaubten wir zunächst an die Bildung eines sechsgliedrigen Rings¹⁾ denken zu sollen:



Diese Ansicht hat sich aber nicht als richtig erwiesen, vielmehr findet der Ringschluß in folgender Weise statt:



Die entstehenden Körper sind also nichts anderes als *Dihydrocumarone* oder *Cumarane*²⁾, für die sich auf diesem Wege eine sehr einfache und bequeme Darstellung ergibt.

Unter Einrechnung des als Ausgangspunkt dienenden Phenolallyläthers hat man also in jedem Einzelfalle drei bzw. (wenn ein *o*-Allylphenol vorliegt) vier Isomere: 1. den *Phenolallyläther*, 2. das *Allylphenol*, 3. das *Propenylphenol*, 4. das *Cumaran*.

Die *Cumaran*-Umlagerung wird erst in einer späteren Abhandlung beschrieben werden, da die Arbeiten darüber noch nicht beendet sind.

Der Beschreibung der einzelnen Umlagerungen seien einige Bemerkungen über die *Arbeitsmethode im allgemeinen* und über die dabei benötigten Materialien vorausgeschickt.

¹⁾ Über zwei bereits bekannte Vertreter dieser Klasse vgl. Harries und Busse, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 501 (1895) und **29**, 375 (1896).

²⁾ Zu den *Cumaranen* vgl. Alexander, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2409 (1892). Stoermer und Kahlert, ebenda **34**, 1810 (1901). Stoermer und Göhl, ebenda **36**, 2873 (1903).

1. Darstellung von Allylbromid.¹⁾

Kleinere Mengen lassen sich rasch und bequem nach folgendem Verfahren²⁾ gewinnen, das allerdings in der Ausbeute (etwa 60 Proz. der Theorie) zu wünschen läßt. 100 g Wasser, 185 g Schwefelsäure, 220 g pulveriges Bromkalium und 100 g Allylkohol werden unter Kühlung in einem geräumigen Kolben zusammengegeben und mit freier Flamme nicht zu langsam destilliert, bis kein Allylbromid mehr übergeht und der Kolbeninhalt gleichmäßig siedet. Nach Waschen mit Wasser und der sonstigen üblichen Reinigung resultieren etwa 120—125 g Allylbromid vom Siedep. 69—72°.

Viel besser ist die Ausbeute bei der schon von Merling und Jacobi³⁾ empfohlenen Behandlung mit gasförmigem Bromwasserstoff. In reinen Allylkohol leitet man unter Kühlung mit Wasser Bromwasserstoff ein, ungefähr $\frac{1}{10}$ mehr als die Theorie verlangt. Hierauf wird die Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten getrennt hat, eine Stunde unter Rückfluß gekocht, dann in Wasser gegossen und damit durchgeschüttelt. Das schwere Allylbromid hebt man ab, trocknet es über Chlorcalcium und destilliert mit Auffangen bei 70—71°. Die Ausbeute beträgt 85 Proz. der Theorie.

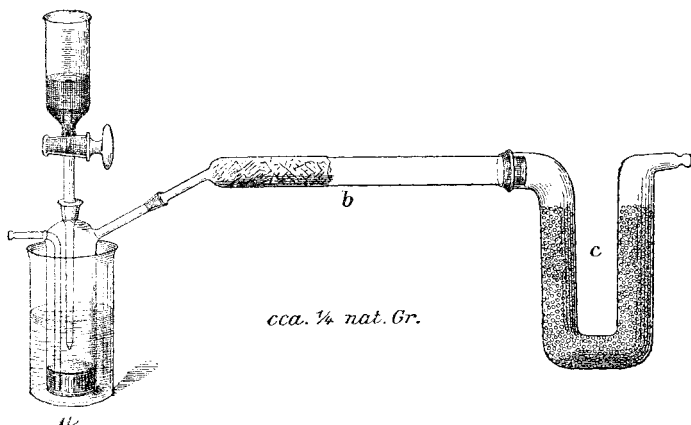
Für die Darstellung des Bromwasserstoffs fanden

¹⁾ Für die freundliche Überlassung eines größeren Quantums Allylbromid und mancher anderer während der Arbeit gebrauchter Materialien sind wir den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. zu bestem Dank verbunden.

²⁾ Vgl. auch Großheintz, Bull. Soc. chim. 30 [II], 98 (1878). Die geringere Ausbeute wird zum Teil dadurch aufgewogen, daß, weil ja ohnedies Wasser zugebracht wird, der billigere „technische“ Allylkohol verwandt werden kann, dessen Verunreinigung (wenigstens bei dem Kahlbaumschen Präparat) im wesentlichen nur aus Wasser besteht. Natürlich ist dann in der obigen Vorschrift der Wasserzusatz entsprechend zu verringern. — Das Waschwasser vom Allylbromid, den unverändert gebliebenen Allylkohol enthaltend, kann bei der nächsten Darstellung zur Verdünnung der Schwefelsäure benutzt werden.

³⁾ Diese Annalen 278, 11 (1894).

wir die neuerdings empfohlene Synthese aus den Elementen sehr bequem und benutzten dabei den folgenden Apparat, der sich im Gebrauch bestens bewährt hat und daher wohl eine kurze Beschreibung verdient. Er besteht aus dem kleinen Fläschchen a, das mit zwei Schliffen versehen ist, um einerseits den graduierten (100 ccm fassenden) Tropftrichter aufzunehmen und andererseits das aus Jenaer Verbrennungsglas hergestellte, eine etwa 5 cm lange Schicht von platiniertem



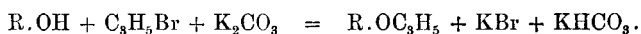
Quarz enthaltende Rohr b anzuschließen. Dieses Rohr wird an der Stelle, wo der Quarz liegt, mit Drahtnetz umwickelt und durch einen Bunsenbrenner mittlerer Größe geheizt. Das Fläschchen wird durch ein Wasserbad auf 45° gehalten; durch das kleine Seitenrohr leitet man einen ziemlich raschen Wasserstoffstrom ein, am besten aus der Bombe und unter Zwischenschaltung einer Waschflasche mit Schwefelsäure, um die Geschwindigkeit zu kontrollieren. Nachdem der Quarz angeheizt ist, läßt man das Brom in die Flasche tropfen und zwar in solchem Tempo, daß es darin nicht höher als etwa 1 cm über die Mündung des Einleitungsrohrs steigt. Bei richtiger Regulierung des Gasstroms geht die Vereinigung zu Bromwasserstoff quantitativ vor sich. Damit bei allenfalls eintretenden Störungen kein Brom bis in die

Absorptionsflasche gelangt, ist an das Quarzrohr durch Gummidichtung ein U-Rohr (c) mit Perlen, die mit feuchtem roten Phosphor überzogen sind, angeschlossen. Ein Apparat von den angegebenen Dimensionen leistet stündlich 120—150 g Bromwasserstoff, so daß man mit seiner Hilfe bequem 1 kg Allylbromid in einem Tage darstellen kann. Da das Brom quantitativ in Bromwasserstoff übergeht, ergibt sich die Menge des letzteren aus der des verbrauchten Broms, die ja durch den graduierten Tropftrichter fortlaufend festgestellt wird; man hat also nicht nötig, die Vorlage so oft zu wägen, bis die geforderte Zunahme erreicht ist. Auch wird bei dieser Methode das Brom voll ausgenutzt, während es bei der sonst üblichen Darstellung des Bromwasserstoffs durch Zutropfen von Brom zu siedendem Benzol nur zur Hälfte in jenen verwandelt wird.

2. Darstellung der Phenolallyläther.

Wie der eine von uns¹⁾ vor langer Zeit mitgeteilt hat, können Acylierungen (O-, N- und C-Acylierungen) leicht und bequem dadurch erzielt werden, daß man die zu acylierende Substanz (Phenol, Amin, 1,3-Ketonsäureester, 1,3-Diketon) in einem passenden Solvens mit Kaliumcarbonat und dem betreffenden Säurechlorid kocht. Damals wurde schon bemerkt, daß sich nach demselben Prinzip auch *Alkylierungen* ausführen lassen; beispielsweise konnten Diketone durch Erwärmen mit Kaliumcarbonat und Alkyljodiden sehr schön und glatt in die Mono- und Dialkylderivate verwandelt werden.

Dieses letzteren Verfahrens haben wir uns jetzt dazu bedient, um aus den Phenolen die Allyläther, die wir für die Umlagerungen brauchten, darzustellen²⁾:



¹⁾ L. Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3182 (1894); diese Annalen 291, 61 (1896).

²⁾ Natürlich können *andere* Phenolalkyläther auf entsprechende Weise ebenso leicht erhalten werden. Auch für sonstige O-Alky-

Das betreffende Phenol wird in einem geeigneten Lösungsmittel, am besten in Aceton, mit feingepulvertem Kaliumcarbonat und Allylbromid auf dem Wasserbade so lange gekocht, bis die Umsetzung beendet ist. Von Kaliumcarbonat und Allylbromid¹⁾ wird eine Kleinigkeit mehr genommen, als die Theorie verlangt (siehe die Gleichung). Von Aceton ungefähr das gleiche Gewicht wie von dem angewandten Phenol, oder soviel, daß mit dem zunächst sich bildenden Kaliumsalz des Phenols ein dicker Brei entsteht; zuviel Aceton ist zu vermeiden, da die Mischung dann sehr stark stößt. Bei Umsetzungen, die weniger leicht erfolgen, kann das Aceton durch das höhersiedende Methyläthylketon (technisches Produkt) ersetzt werden, doch reichten wir in allen in dieser Abhandlung beschriebenen Fällen mit dem Aceton aus. Nicht anwendbar ist Aceton bei den Phenolaldehyden, da es sich mit diesen zum Teil kondensiert; statt seiner muß Alkohol genommen werden.

Zur Beurteilung des Fortgangs und des Endes der Umsetzung entnimmt man von Zeit zu Zeit eine Probe, schüttelt sie mit Petroläther und Natronlauge und sieht, ob aus der letzteren beim Ansäuern noch Phenol ausfällt. Die Zeitdauer ist natürlich verschieden; 4 bis 8 Stunden kann als Durchschnitt gelten. Schwach saure Phenole reagieren wegen der trägeren Bildung ihrer Kaliumsalze langsamer als stärker saure; schon beim Salicylsäureester zieht sich die Umsetzung ziemlich lange hin.²⁾ An dem Mangel an Acidität findet die Anwendung der Reaktion auch ihre Grenze; für so schwach saure

lierungen (von Oxymethylenverbindungen, Isonitrosokörpern usw.) hat sich das Verfahren als sehr brauchbar erwiesen.

¹⁾ Bei billigen Phenolen, bei denen es auf einen Verlust nicht ankam, wurde von dem Allylbromid, um es völlig auszunutzen, etwas *weniger* als die berechnete Menge verwandt.

²⁾ Andererseits mag bei *sehr stark* sauren Phenolen die festere Bindung des Kaliums der Umsetzung mit dem Allylbromid hinderlich sein. Ein *mittlerer* Grad von Acidität ist für die Reaktion wohl am günstigsten.

Phenole wie o-Kresotinsäureester und C-Allylsalicylsäureester ist sie kaum noch zu gebrauchen, die Allylierung muß da mit Natriumalkylat und Allylbromid vorgenommen werden.

Nach beendeter Umsetzung gibt man Wasser und Petroläther¹⁾ zu, trennt die Schichten und schüttelt die petrolätherische gut mit Natronlauge durch. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Pottasche wird alles Flüchtige aus dem Wasserbade, zuletzt unter Evakuieren, abdestilliert. Alsdann ist der Allyläther so gut wie rein und für die Umlagerung ohne weiteres zu gebrauchen. Wenn wir die gewonnenen Allyläther noch durch Destillation reinigten, so geschah dies nur zu dem Zweck, um ihre Siedepunkte und Dichten mit denen der Umlagerungsprodukte zu vergleichen. Selbstverständlich muß die Destillation im Vakuum vorgenommen werden, da ja beim Sieden unter gewöhnlichem Druck gänzliche oder teilweise Umlagerung erfolgt.

Die Ausbeuten an Allyläther sind fast stets quantitativ.

3. Ausführung der Umlagerung.

Von den in dieser Arbeit beschriebenen Umlagerungen finden einige beim Siedepunkt des betreffenden Allyläthers, die meisten aber schon unterhalb desselben statt. Erhitzen unter Druck (im Rohr) war in keinem Falle notwendig, ebensowenig der Zusatz eines Katalysators. Die Bildung von Nebenprodukten ist in der Regel sehr gering.

Als Optimum für die Umlagerung kann im großen Durchschnitt²⁾ die Temperatur von etwa 230—250° be-

¹⁾ bzw. gewöhnlichen Äther, wenn der entstandene Allyläther in Petroläther nicht ganz leicht löslich ist.

²⁾ Mit einigen Ausnahmen nach der einen und der anderen Seite; beispielsweise finden die „Carboxylverdrängungen“ (Eintritt des Allyls an Stelle von Carboxyl) in der Regel schon bei 120 bis 200° statt.

zeichnet werden. Bei ihr findet die Umwandlung gewöhnlich sehr rasch (in einigen Sekunden bis höchstens einigen Minuten) und unter starker, oft bis zu freiwilligem Aufkochen führender Selbsterwärmung statt. *Langsam* kann sie aber auch schon bei *niedrigerer* Temperatur bewirkt werden, beim Eugenolallyläther z. B. durch einständiges Erhitzen auf 200° , beim o-Nitrophenolallyläther durch mehrständiges Erhitzen auf 180° .

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß für die größere oder geringere Leichtigkeit der Umlagerung in den einzelnen Fällen außer der chemischen Natur des betreffenden Allyläthers auch die Lage von dessen Siedepunkt sehr in Betracht kommt. Wenn z. B. o-Kresolallyläther, um in Allylkresol überzugehen, etwa 1 Stunde lang stark gekocht werden muß, während Eugenolallyläther sich schon 50° unterhalb seines Siedepunktes und binnen wenigen Sekunden vollständig in Allyleugenol verwandelt, so ist für diesen Unterschied weniger die chemische Verschiedenheit der beiden Allyläther verantwortlich zu machen als vielmehr der Umstand, daß sich beim o-Kresolallyläther wegen des zu niedrigen Siedepunktes (207°) die für die *rasche* Umwandlung nötige Temperatur (etwa 230 — 250°) nicht erreichen läßt; die Umlagerung *kann* also hier nur *allmählich* erfolgen.

Man hat also einerseits niedriger siedende Phenolallyläther (allerdings nur wenige: den gewöhnlichen Phenolallyläther $C_6H_5 \cdot OC_3H_5$, die Kresolallyläther und den p-Chlorphenolallyläther), die bei rascher Destillation noch ihren *eigenen* Siedepunkt zeigen und erst durch andauerndes Kochen in die Allylphenole übergehen; und andererseits schwerer flüchtige Phenolallyläther, die *keinen selbständigen* Siedepunkt mehr haben, weil sie, bevor die Destillationstemperatur erreicht ist, schon in die isomeren Allylphenole umgewandelt sind.

Je nachdem gestaltet sich die Ausführung der Umlagerung etwas verschieden. In dem ersten Falle, bei den Allyläthern von niedrigerem Siedepunkt, wird unter

Beobachtung der Temperatur durch ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer so lange über freier Flamme gekocht, bis sich der Siedepunkt von dem des Allyläthers auf den des Allylphenols gehoben hat, bis also das langsam ansteigende Thermometer stationär geworden ist.

In dem anderen Falle, wo die geringere Flüchtigkeit des Allyläthers das Erreichen des Optimums ohne weiteres gestattet, wird behufs besserer Erkennung des Umwandelungspunktes besser im Ölbad erhitzt. Die Temperatur wird rasch gesteigert, bis das Vorseilen des inneren Thermometers gegenüber dem äußeren (oft um 40—50°) die eintretende Selbsterwärmung anzeigt; häufig stellt sich auch ein vorübergehendes Aufkochen ein. Auf diesem Punkt wird die Ölbadtemperatur einige Zeit gehalten und zum Schluß noch so weit erhöht, daß das Allylphenol für einige Augenblicke ins Sieden kommt.

Manchmal empfiehlt es sich (die Bildung von Nebenprodukten wird dadurch eingeschränkt), auch bei diesen schwerer flüchtigen Allyläthern die Umlagerung nicht rasch bei höherer, sondern langsam bei niedrigerer Temperatur verlaufen zu lassen oder sie in einem Lösungsmittel von passendem Siedepunkt vorzunehmen. Für das *eine* sind schon Beispiele angegeben worden; für das *andere* findet man sie bei den Umlagerungen der Allyläther des p-Nitrophenols und Oxyazobenzols.

Bei den Verdrängungsreaktionen, also bei den unter Austritt von Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxyd erfolgenden Umlagerungen mancher Phenolaldehydallyläther und Allylätherphenolcarbonsäuren, gibt das abgespaltene Gas, wenn man es während des Erhitzens in einem Eudiometer auffängt, einen sehr guten Anhalt für den Fortgang und das Ende des Prozesses. Durch die Messung des Gases nach Schluß des Erhitzens erfährt man sofort, ob die Reaktion vollständig verlaufen ist oder nicht.

Nach beendeter Umlagerung prüft man, ob das Produkt in Alkali völlig löslich ist. Wenn dies der Fall,

kann man es sogleich destillieren. Andernfalls muß es durch Lösen der Gesamtmenge in Alkali und Ausschütteln erst von den alkaliunlöslichen Beimengungen (unverändert gebliebenem Allyläther oder während des Erhitzens entstandenen Nebenprodukten) befreit werden. Hier hat man meist etwas Verlust dadurch, daß die Allylphenole, weil durchweg nicht sehr sauer¹⁾, von dem Alkali in nicht unbeträchtlicher Menge an das Ausschüttelungsmittel abgegeben werden. Bei einigen von ihnen ist die Acidität so gering, daß sie sich schon bei bloßem Erwärmen der alkalischen Lösung größtenteils wieder abscheiden. Man dränge also die Dissoziation durch Anwendung von vieler und ziemlich starker Lauge (besser Kali- wie Natronlauge), Abkühlen mit Eiswasser und Ausschütteln mit Petroläther (statt mit gewöhnlichem Äther) möglichst zurück, schüttele auch den abgetrennten Petroläther nochmals mit Alkali aus. Aus der alkalischen Lösung wird dann das Phenol wieder in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert, wobei es in sehr engen Grenzen übergeht.

Vereinzelt wurde bei den Umlagerungen die Rückbildung kleiner Mengen des ursprünglichen (allylfreien) Phenols bemerkt; so beim Vanillinallyläther, der außer Allylvanillin auch etwas Vanillin ergab.

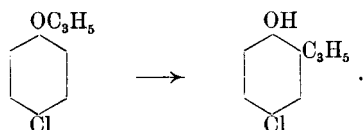
Erster Abschnitt: Die Allylumlagerung bei Phenolen mit besetzter Parastellung.

Phenole mit besetzter Para- und ganz oder teilweise freier Orthostellung

¹⁾ Mit Ausnahmen natürlich; die allylierten Phenolaldehyde und der Allyl-p-oxybenzoesäureester sind sogar recht stark sauer. Dagegen ist beim Allylsalicylsäureester und Allyl-o-kresotinsäureester die Acidität wieder so gering, daß hier weder die Prüfung auf völlige Löslichkeit in Alkali noch die oben erwähnte Reinigung durch Lösen in Alkali und Ausschütteln mit Petroläther angewandt werden kann. Glücklicherweise verläuft gerade in diesen beiden Fällen die Umlagerung so glatt und vollständig, daß eine weitere Reinigung der Produkte nicht nötig ist.



bieten für die Allylumlagerung den einfachsten Fall, weil das Allyl hier *nur in die Orthostellung* treten kann, z. B.:



Von solchen Phenolen wurde untersucht: *p*-Chlor-, *p*-Brom-, *p*-Nitrophenol, Oxyazobenzol, *p*-Kresol und Eugenol.¹⁾ Bei allen findet die Umlagerung sehr leicht statt. Die Bedingungen, unter denen sie erfolgt, die gewonnenen Ausbeuten und die Siedepunktsteigerungen beim Übergang der Allyläther in die isomeren Allylphenole sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

Angewandte Allyläther	Die Umlagerung erfolgt	Ausbeute an Allylphenol	Das Allylphenol siedet höher als der Allyläther um
<i>p</i> -Chlorphenolallyläther	bei längerem Kochen (20—25 Minuten)	fast quantitativ	18° ²⁾
<i>p</i> -Bromphenolallyläther	bei kurzem Kochen (einige Minuten)	fast quantitativ	17°
<i>p</i> -Nitrophenolallyläther	bei kurzem Erhitzen auf 260°, bei längerem in einem Lösungsmittel auf 230°	etwa 40 Proz.	30°

¹⁾ Zu derselben Klasse gehört auch das β -Naphthol, über dessen Verhalten schon in der ersten Mitteilung berichtet worden ist.

²⁾ Die Siedepunktunterschiede beziehen sich auf die Siedepunkte im Vakuum. — Auch die spez. Gewichte, soweit sie bestimmt wurden, sind bei den hier angeführten Allylphenolen höher als bei den entsprechenden Allyläthern.

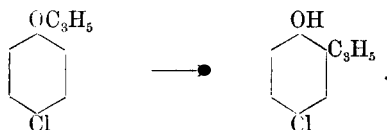
Angewandte Allyläther	Die Umlagerung erfolgt	Ausbeute an Allylphenol	Das Allylphenol siedet höher als der Allyläther um
Oxyazobenzolallyläther	bei längerem Erhitzen in einem Lösungsmittel auf 230°	etwa 70 Proz.	—
p-Kresolallyläther	bei etwa einstündigem Kochen	etwa 80 Proz.	21°
Eugenolallyläther	beim Kochen momentan, bei 200° in etwa 1¼ Stunde	etwa 70 Proz.	9°

I. Parachlorphenol.

Zur Darstellung des *Allyläthers*, $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_3\text{H}_5$, wird p-Chlorphenol mit Allylbromid (1,1 Tln.), Kaliumcarbonat (1,1 Tln.) und Aceton (1,3 Tln.) 4 Stunden lang gekocht. Dann gibt man Wasser zu, nimmt mit Äther auf, wäscht mit Natronlauge und Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat und destilliert im Vakuum. Die Ausbeute ist quantitativ.

Der Allyläther ist ein farbloses Öl von starkem Anisgeruch und der Dichte 1,131 bei 15°. Unter gewöhnlichem Druck siedet er bei 232—234°, hinterläßt aber einen Rückstand, der schon aus umgelagertem Produkt besteht. Im Vakuum (12 mm) siedet er unzersetzt bei 106—107°.

Umlagerung des Allyläthers in o-Allyl-p-chlorphenol,



Läßt man den Allyläther am Rückflußkühler sieden unter Beobachtung der Temperatur durch ein in die Flüssigkeit eingesenktes Thermometer, so sieht man, wie letzteres stetig, pro Minute um ungefähr einen Grad,

steigt. Nach 20—25 Minuten ist eine Siedetemperatur von 256° erreicht, die sich bei weiterem Kochen nicht oder nur wenig mehr ändert. Beim Destillieren geht fast alles bei 256—260° über. Das Destillat, ein wasserhelles Liquidum, erstarrt nach einigem Stehen oder sofort beim Abkühlen mit Eiswasser zu einer krystallinischen Masse, die in Natronlauge klar löslich ist. Die Umwandlung ist also eine vollständige. — Bei Ausführung der Operation in größerem Maßstab achte man darauf, daß nicht länger als nötig gekocht wird, und destilliere statt unter gewöhnlichem unter vermindertem Drucke ab, da sich sonst das Phenol doch etwas zersetzt. Die Ausbeute ist ausgezeichnet und das Produkt, nachdem man es durch Abpressen von einer Spur anhaftenden Öls befreit hat, sofort rein.

0,6465 g gaben	0,5525 AgCl.	
	Ber. für C ₉ H ₉ ClO	Gef.
Cl	21,04	21,14

o-Allyl-p-chlorphenol ist eine farblose strahlig-krySTALLINISCHE Masse, ähnlich erstarrtem Phenol. Aus Petroläther krystallisiert es nach Einstellen in eine Kältemischung in feinen Prismen vom Schmelzpt. 48°. Als Siedepunkte wurden beobachtet: 124—125° (12 mm) und 137° (18 mm), das Phenol siedet also etwa 20° höher als der Allyläther. Die Dichte in flüssigem (unterkühltem) Zustand ist 1,171 bei 15°, also ebenfalls beträchtlich höher als die des Allyläthers. Der Geruch ist schwach phenolartig. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid olivgrün gefärbt.¹⁾

Beim Schütteln des Phenols mit Natronlauge und *p*-Nitrobenzoylchlorid scheidet sich ein gleich fest werdendes *p*-Nitrobenzoat Cl.C₆H₃(C₃H₅).O.CO.C₆H₄.NO₂ ab, das nach dem Umlösen aus starker Essigsäure bei 82° schmilzt.

¹⁾ Die Eisenchloridfärbungen beziehen sich überall auf die alkoholische (nicht auf die wäßrige) Lösung.

0,2755 g verbrauchten zur Reduktion 52,5 cem $\frac{n}{10}$ -TiCl₃.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₃ ClNO ₄	Gef.
NO ₂	14,49	14,61

II. Parabromphenol.

Die Darstellung des *Allyläthers*, Br.C₆H₄.OC₃H₅, erfolgte analog wie beim Chlorphenol und verlief ebenso glatt wie dort. Der Allyläther ist ein angenehm anisartig riechendes, wasserhelles Liquidum vom Siedep. 126° (14 mm). Destillation unter gewöhnlichem Druck lagert ihn schon zum großen Teil in *o-Allyl-p-bromphenol* um:



Zur Gewinnung des letzteren wird unter Rückfluß gekocht, bis ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer von 250° auf 274° gestiegen ist. In wenigen Minuten ist diese Endtemperatur erreicht. Beim Destillieren geht fast alles bei 274—280° über, und zwar als farblose Flüssigkeit, die sich aber, wo sie mit Luft in Berührung kommt, leicht ins Blauviolette färbt.¹⁾ Beim Abkühlen erstarrt sie zu einer phenolähnlichen Masse; in Natronlauge löst sie sich bis auf eine geringe Trübung.

Völlig reinigt man durch Lösen des Rohprodukts in Natronlauge, Ausschütteln mit Petroläther, Zusatz von Salzsäure, Aufnehmen mit Äther, Trocknen über Chlorcalcium und Destillation im Vakuum. Siedep. 142—144° (14 mm). Farblose strahlig-krystallinische Masse von unangenehmem Halogenphenolgeruch; aus Petroläther haarfeine lange Prismen vom Schmelzp. 50°. Eisenchloridfärbung schwach und wenig charakteristisch (schmutziggrün).

¹⁾ Dieselbe Neigung zur Blaufärbung zeigt auch das Allylchlorphenol.

0,2469 g gaben 0,2172 AgBr.

	Ber. für C ₉ H ₉ OBr	Gef.
Br	37,52	37,44

III. Paranitrophenol.

Der *Allylther*, NO₂·C₆H₄·OC₃H₅, zu dessen Darstellung Spiegel und Sabbath¹⁾ mehrstündiges Erhitzen von p-Nitrophenolkalium mit Alkohol und Allyljodid auf 170—180° nötig fanden, kann viel einfacher und bequemer durch Kochen des in der doppelten Menge Aceton gelösten Nitrophenols mit der erforderlichen Menge Kaliumcarbonat und Allylbromid erhalten werden. Nach 8 Stunden ist die Umsetzung beendet. Das mit Natronlauge und Wasser gewaschene Produkt wird im Vakuum destilliert: Siedep. 160° (12 mm). Das Destillat erstarrt sogleich zu einer schwach gelblichen, prismatischkrystallinischen Masse, die nach dem Abpressen weiß wird. Die Ausbeute an destilliertem Produkt entspricht der Theorie. — Eine Titration nach Knecht und Hibbert ergab:

0,3395 g verbrauchten zur Reduktion 112 ccm ⁿ/₁₀-TiCl₃.

	Ber. für C ₉ H ₉ NO ₃	Gef.
NO ₃	25,69	25,29

Die von Spiegel und Sabbath gegebene Beschreibung des Äthers können wir nicht ganz bestätigen. Der Geruch ist nicht lauchartig, sondern an Phenetol und Nitrobenzol erinnernd. Der Schmelzpunkt liegt nicht bei 36°, sondern bei 18,5°. Die Substanz zersetzt sich auch nicht bei 140°, sondern kann im Vakuum bei 160° unverändert destilliert werden.

Umlagerung des Allylthers in o-Allyl-p-nitrophenol,



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1940 (1901).

Beim Erhitzen des Allyläthers über freier Flamme setzt plötzlich ein Aufsieden ein, währenddessen das ganze zu einer dunklen teerigen Masse wird, aus der nichts Krystallisierbares herauszuholen ist.

Ein besseres Resultat ergab sich, als wir den Allyläther durch ein im Ölbad auf 260° erhitztes U-förmiges Rohr von 4—5 mm lichter Weite langsam durchfließen ließen. Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wurde im Vakuum (11 mm) destilliert, wobei ziemlich alles bei 160 — 190° überging; die letzten Anteile erstarrten. Zum Schluß, als nur wenig mehr im Kolben vorhanden war, trat explosionsartige Zersetzung ein. Das Destillat mochte etwa zur Hälfte aus unverändertem Nitrophenolallyläther, zur anderen Hälfte aus dem Umlagerungsprodukt bestehen. Zur Gewinnung des letzteren wurde mit Natronlauge und Äther behandelt und das Phenol aus der abgetrennten alkalischen Lösung mit Säure gefällt. Mit Äther aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet verblieb es nach der Entfernung des Lösungsmittels als eine noch etwas bräunlich gefärbte Krystallmasse. Ein Teil davon wurde destilliert: Siedep. 190° bei 11 mm, also etwa 30° höher als der des Allyläthers; das hellgelbe Destillat wurde sofort wieder fest. Ein anderer Teil wurde durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin gereinigt; das nunmehr rein weiße Produkt ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3000 g gaben 21,6 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.
0,2700 g verbrauchten zur Reduktion 89,1 ccm $\frac{1}{10}$ -TiCl₃.

	Ber. für C ₉ H ₉ NO ₃	Gef.
N	7,82	8,17
NO ₂	25,69	25,30

Die Ausbeute betrug etwa 30 Proz.; durch Wiederholung der Operation mit dem zurückgewonnenen unveränderten Allyläther würde sie sich wohl auf 40 bis 50 Proz. gesteigert haben. Mißlich und unter Umständen gefährlich ist die bei der ersten Rohdestillation ein-

tretende explosive Zersetzung des Rückstandes. Es empfiehlt sich also nicht ganz bis zu Ende zu destillieren oder aber das folgende Verfahren einzuschlagen, bei dem die Umlagerung in einem Verdünnungsmittel vorgenommen wird und eine Destillation des Rohproduktes (das Reinprodukt destilliert unzersetzt) nicht nötig ist.

Aus käuflichem Petroleum (Kaiseröl) destilliert man Niedrigersiedendes so lange ab, bis ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer 230° zeigt. Zu 10 Tln. dieses Petroleumrückstandes bringt man 1 Tl. Nitrophenolallyläther und läßt etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß sieden. Während des Erkalten setzt sich etwas teerige Substanz an den Wänden an. Von ihr gießt man die noch lauwarme Lösung ab, die beim Stehen einen Teil des entstandenen Phenols krystallinisch abscheidet. Den an der Kolbenwandung verbliebenen Absatz kocht man mehrmals mit Ligroin aus. Aus beidem, dem Petroleum und dem Ligroin, holt man dann das Allylnitrophenol mit Natronlauge heraus, die sich dabei durch irgendwelche Beimengung des Phenols dunkelgrün färbt. Nun fällt man mit Essigsäure, läßt 1—2 Tage stehen, bis alles erstarrt ist, saugt ab und krystallisiert aus heißem Ligroin um.

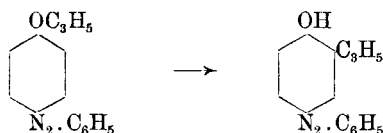
Auch bei diesem Verfahren kommt man mit der Ausbeute nicht über 30—40 Proz. hinaus.

Das *o-Allyl-p-nitrophenol* schmilzt bei 79° . Aus heißem Ligroin krystallisiert es in farb- und geruchlosen, nach dem Auftrocknen silberglänzenden Blättern und Blättchen, die sich beim Aufbewahren etwas gelblich färben. Gut umkrystallisierbar ist es auch aus heißem Tetrachlorkohlenstoff. In den Alkoholen sowie in Äther, Chloroform und Essigester ist es leicht löslich, etwas auch in heißem Wasser. Natronlauge und konz. Natriumcarbonat lösen es leicht mit goldgelber Farbe.

IV. Oxyazobenzol.

Oxyazobenzol wurde mit der gleichen Menge Aceton und einem kleinen Überschuß von Kaliumcarbonat und Allylbromid 6 Stunden lang gekocht. Beim Eintragen in Wasser, das mit etwas Natronlauge versetzt war, schied sich eine orangefarbene krystallinische Masse ab, die abgesaugt und aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Der so in fast theoretischer Menge gewonnene *Oxyazobenzolallyläther*, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_3H_5$, stellte lockere gelbrote Nadeln und flache Prismen vom Schmelzpunkt 52° dar.

Umlagerung des Allyläthers in o-Allyl-oxyazobenzol
(*o-Allyl-p-benzolazophenol*),



Beim Erhitzen des Allyläthers für sich tritt stürmisches Aufkochen ein unter Verbreitung eines kohlenwasserstoffartigen Geruchs und völliger Verharzung der Masse. Mäßigt man aber die Reaktion durch Zusatz eines Verdünnungsmittels, so verläuft sie ziemlich glatt und gibt etwa 70 Proz. von dem gewünschten Produkte.

Zu 300 ccm des bei der vorigen Umlagerung (*p*-Nitrophenol) erwähnten Petroleumrückstandes vom Rückflußsiedepunkt 230° bringt man 30 g Oxyazobenzolallyläther, erhitzt langsam bis zu schwachem Sieden und erhält darin $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Die zunächst rote Farbe der Lösung schlägt um 200° in dunkel gelbbraun um; etwas harzige Substanz setzt sich während des Kochens an der Kolbenwandung an. Hiervon gießt man die im übrigen klare Lösung, nachdem sie sich auf Lauwärme abgekühlt hat, ab, worauf sie fast sofort zu einem dicken, gelben, krystallinischen Brei erstarrt. Durch Zumischen von Petroläther wird die Ausscheidung vervollständigt

und dann abgesaugt. Der Mutterlauge kann durch Ausschütteln mit Natronlauge noch eine ziemliche Menge des Umlagerungsproduktes entzogen werden. Ein weiteres Quantum davon erhält man, indem man mit der Mutterlauge, nachdem man sie getrocknet und den Petroläther wieder abdestilliert hat, das längere Erhitzen auf 230° wiederholt. Alles in allem lassen sich etwa 24 g gewinnen, die man durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin und, wenn dies nötig sein sollte, durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Filtration und Ausfällen mit Essigsäure reinigt.

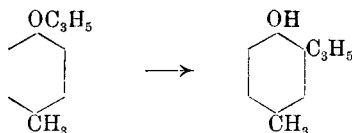
0,1736 g gaben 16,9 ccm Stickgas bei 15° und 755 mm Druck.
 0,2125 g verbrauchten zur Reduktion 35,7 ccm $\frac{1}{10}$ -TiCl₃.

Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O	Gef.
N	N
11,77	11,46 11,77

o-Allyl-oxyazobenzol krystallisiert aus heißem Ligroin in gelben, gewöhnlich zu voluminösen Halbkugeln vereinigten Nadeln und feinen Prismen. Es schmilzt bei 97—98°. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich mit gelbroter Farbe, die viel heller ist als die Lösungsfarbe des gewöhnlichen Oxyazobenzols. Natronlauge löst leicht mit gelbbrauner Farbe; auch Natriumcarbonat löst in der Hitze reichlich, doch krystallisiert beim Erkalten das *freie* Phenol, nicht etwa das Natriumsalz, aus. — Ein nach Schotten-Baumanscher Methode leicht zu erhaltendes *Benzoylderivat* bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, glänzende, braunrötliche Kryställchen vom Schmelzpt. 92°.

Über eine andere Bildungsweise dieses Allyloxyazobenzols, aus *o*-Allylphenol durch Kupplung mit Benzoldiazoniumsalz, vgl. im späteren, unter Salicylsäure.

V. Parakresol.



p-Kresolallyläther ist ein farbloses, anisartig riechendes Liquidum mit der Dichte 0,967 (15°) und den Siedepunkten 91° (12 mm) und 211—213° (751 mm).

Zur Erzielung der Umlagerung wurden 63 g des Allyläthers unter Rückfluß sieden gelassen. Innerhalb einer Stunde stieg das Thermometer¹⁾ von 211° auf 235° und blieb dann konstant. Nun wurde rasch abdestilliert, wobei alles bis auf einen geringen Rückstand bei 234—240° überging. Beim Lösen des Destillats in Natronlauge verblieb eine ölige Trübung, die durch Ausschütteln mit Petroläther beseitigt wurde. Aus der Natronlauge mit Säure wieder abgeschieden, siedete das Phenol (42 g) jetzt scharf bei 112° (12 mm). — Bei einer Darstellung in größerem Maßstabe wurden aus 216 g *p*-Kresol 237 g reines Allylkresol, entsprechend 80 Proz. der Theorie, erhalten.

0,2380 g gaben 0,7086 CO₂ und 0,1742 H₂O.

0,2824 g „ 0,8400 CO₂ „ 0,2060 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O	Gef.	
C	81,03	81,20	81,12
H	8,17	8,19	8,16

o-Allyl-*p*-kresol ist ein wasserhelles Öl von phenolähnlichem Geruch und der Dichte 1,006 bei 15°. Es siedet bei 236—238° (751 mm), also 25° höher als der Allyläther. Von Eisenchlorid wird es schwach grünlich gefärbt.

Das *p*-Nitrobenzoat, Schmelzpt. 69°, krystallisiert aus heißer Essigsäure in Nadelchen, aus heißem Benzin in kurzen Prismen und gestreckten Täfelchen.

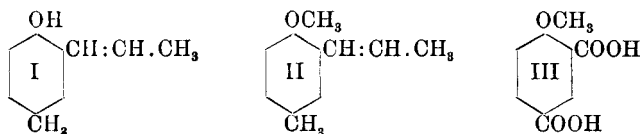
0,3000 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 20° und 742 mm Druck.

0,2915 g verbrauchten zur Reduktion 58,1 ccm ²/₁₀-TiCl₃.

	Ber. für C ₇ H ₅ NO ₂	Gef.
N	4,71	4,85
NO ₂	15,48	15,28

¹⁾ Thermometer während des Kochens in der Flüssigkeit, nachher beim Abdestillieren im Dampf; so auch bei allen folgenden Versuchen.

o-Propenyl-*p*-kresol (Formel I). — 15 g des Allylkresols wurden mit 30 g gepulvertem Ätzkali und 15 g Wasser im Ölbad 3 Stunden auf 140—145° erhitzt. Nach Aufnehmen der Schmelze mit Wasser wurde das Phenol in Freiheit gesetzt und rektifiziert: Siedep. 120—124° bei

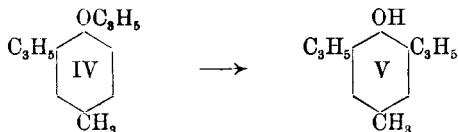


11 mm, etwa 12° höher als der des Allylkresols; Ausbeute 9 g. — Der *Methyläther* dieses Propenylkresols (alkaliumlösliches Öl, Formel II), konnte leicht durch Schütteln mit Natronlauge und Dimethylsulfat erhalten werden. Mit Kaliumpermanganat oxydiert gab derselbe eine schwerlösliche Säure, welche aus siedendem Wasser in sehr kleinen, fein zugespitzten und meist büschelförmig gruppierten Nadeln krystallisierte und bei 261° schmolz. Es lag also die Schallsche¹⁾ „*α*-Methoxyisophthalsäure“ (Formel III) vor.

0,2733 g verbrauchten 27,8 cem ²/₁₀-Natronlauge.

Ber. für C ₉ H ₉ O ₅	Gef.
Molgew. 196,1	196,6

Weitere Behandlung des Allylkresols mit Kaliumcarbonat und Allylbromid ergab mit guter Ausbeute den *Allylkresolallyläther* (IV) als Öl vom Siedep. 123—127° (14 mm). Aus diesem hofften wir durch abermalige Umlagerung



Diallylkresol (V) zu erhalten. In der Tat trat bei längerem Kochen des Allyläthers unter gewöhnlichem Druck ein allmähliches Steigen des Thermometers von 250° auf

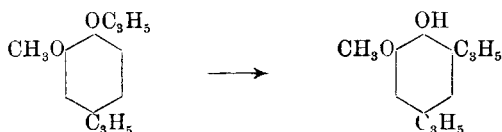
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 12, 828 (1879).

264° ein. Durch passende Aufarbeitung ließ sich ein Öl isolieren, das nach seinen Eigenschaften — es siedete bei 135—145° (14 mm) und war in Alkali klar löslich — das gesuchte Diallylkresol sein mochte. Aber die Menge war gering, nur 3 g aus 30 g Allyläther; der Hauptteil des letzteren schien sich in anderer Weise verändert zu haben.

VI. Eugenol.

Den Eugenolallyläther haben wir nach dem Carbonatverfahren dargestellt und ihn dabei mit guter Ausbeute (90 Proz. der Theorie) erhalten. Er ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und der Dichte 1,024 bei 15°. Unter 9 mm Druck siedet er bei 140°, und zwar völlig unverändert, da das Destillat von Eisenchlorid nicht gefärbt wird und an wäßriges Alkali nichts abgibt.

*Umlagerung des Allyläthers in o-Allyleugenol
(o,p-Diallylguajacol),*



Die Umlagerung des Eugenolallyläthers erfolgt ebenso leicht und glatt wie die des Guajacolallyläthers, der ja auch (vgl. die frühere Mitteilung) schon unterhalb der Destillationstemperatur und fast momentan in das C-Allyl-derivat übergeht. Augenscheinlich ist es die dem Allyloxyl benachbarte Methoxylgruppe, die in den beiden Allyläthern



die Umlagerung so wesentlich erleichtert.

Bei raschem Erhitzen des Eugenolallyläthers tritt um 230° ein lebhaftes, nach einiger Zeit wieder auf-

hörendes Aufkochen ein. Erhitzt man weiter, so kommt die Flüssigkeit schließlich in dauerndes Sieden und destilliert dann unter Hinterlassung von einigem Rückstand (etwa $\frac{1}{4}$) bei 284—290°. Das wasserhelle Destillat ist in Natronlauge (doppeltnormal) klar löslich, enthält also keinen Allyläther mehr.

Weitere Versuche zeigten, daß die Umlagerung langsam schon bei 200°, also 80—90° unterhalb des scheinbaren Siedepunktes des Allyläthers, erfolgt. In $1\frac{1}{4}$ Stunde ist sie beendet. Zur Sicherheit überzeugt man sich an einer Probe, ob dieselbe mit Natronlauge klar mischbar ist; wenn dies der Fall, löst man das Ganze nach dem Erkalten in starker Natronlauge, schüttelt mit Petroläther aus und scheidet das Phenol mit Säure wieder ab. In ätherischer Lösung wird es über Chlorcalcium getrocknet und dann im Vakuum destilliert, wobei es innerhalb eines Grades übergeht. Die Ausbeute beläuft sich auf 70 Proz. der Theorie.

0,1812 g gaben 0,5055 CO₂ und 0,1253 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₆ O ₂	Gef.
C	76,42	76,08
H	7,90	7,74

o-Allyleugenol ist ein wasserhelles Öl von eugenolähnlichem, aber viel schwächerem Geruch. Die Dichte ist 1,036 bei 15°. Als Vakuumsiedepunkte wurden beobachtet 149° (10 mm) und 154° (13 mm). Dichte und Siedepunkt sind also, wie gewöhnlich, höher als beim Allyläther. Unter gewöhnlichem Druck siedet das Phenol bei 285—287° (754 mm), hinterläßt aber etwas Rückstand. In doppeltnormaler Natronlauge ist es klar löslich, mit gelber Farbe; gibt man zu dieser Lösung Wasser bis zur eben beginnenden Trübung und erwärmt, so scheidet sich durch Dissoziation des Salzes das Phenol größtenteils wieder ab; beim Abkühlen löst es sich wieder auf. Von wenig Eisenchlorid wird es dunkelblau, von mehr dunkelgrün gefärbt.

Das *p*-Nitrobenzoat fällt beim Schütteln mit Natronlauge und *p*-Nitrobenzoylchlorid gleich fest aus und kristallisiert aus Eisessig in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 136°.

0,3972 g verbrauchten zur Reduktion 68 cem $\frac{n}{10}$ -TiCl₃.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₉ NO ₅	Gef.
NO ₂	13,03	13,13

Andere Bildungen des Allyleugenols (aus Orthoeugenol, Vanillin und Orthovanillin) werden im späteren noch erwähnt werden.

Zweiter Abschnitt: Die Allylumlagerung bei Phenolen mit freier Parastellung.

Den im vorigen Abschnitt behandelten Phenolen mit besetzter Para- und freier Orthostellung, bei denen die Umlagerung zu einem *Ortho*allylderivat führt,



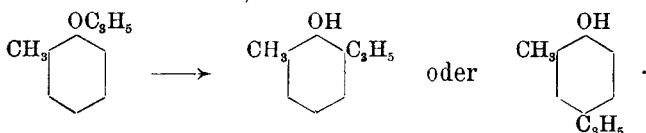
stehen gegenüber die Phenole mit *freier Para- und vollständig besetzter Orthostellung*, bei denen die Umlagerung ein *Para*allylderivat ergeben muß:



An zwei Beispielen, am Orthoeugenol und dem im dritten Abschnitt behandelten *o*-Kresotinsäureester, haben wir uns überzeugt, daß die Umlagerung auch hier eintritt und fast ebenso leicht vonstatten geht wie die *Ortho*allylierung in den ersten Fällen.

Nicht vorauszusagen war dagegen das Resultat bei solchen Phenolen, die *sowohl die Para- wie die Ortho-*

stellung frei haben¹⁾, so daß das Allyl die Wahl zwischen den beiden Plätzen hat, z. B.:



An drei Beispielen (Guajacol, o-Kresol und α -Naphthol) konnte nachgewiesen werden, daß das Allyl unter diesen Verhältnissen nicht die Para-, sondern die *Orthostellung* aufsucht. Bestätigt wird dieses Resultat durch die im 3. und 4. Abschnitt beschriebene Umlagerung der Allyl-derivate des Salicylsäureesters und des Salicylaldehyds, wo das Allyl ebenfalls in die Orthostellung eintritt.

Es scheint also, daß das Allyl, wenn ihm Ortho- und Parastellung *zugleich* dargeboten sind, die erstere entschieden bevorzugt. Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, ob dies *immer* der Fall ist.

Die in diesem Abschnitt behandelten Phenole sind: *o-Kresol*, *m-Kresol*, *Guajacol*, *o-Eugenol*, α -*Naphthol* und *o-Nitrophenol*. Von den hinsichtlich der Umlagerung gewonnenen Resultaten gibt die folgende Tabelle eine Übersicht.

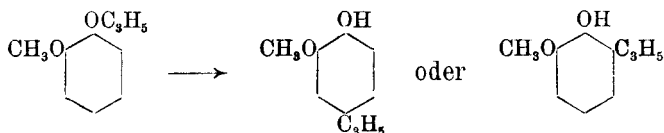
Angewandte Allylther	Die Umlagerung erfolgt	Ausbeute an Allylphenol	Das Allylphenol siedet höher als der Allylther um
o-Kresolallylther	bei längerem Kochen	70—80 Proz.	21°
m-Kresolallylther	bei längerem Kochen	70 Proz.	19°
Guajacolallylther	beim bloßen Destillieren	fast quantitativ	9°

¹⁾ Zu dieser Klasse würde auch das gewöhnliche Phenol gehören. Die Umlagerung seines Allylthers, die infolge des ziemlich niedrigen Siedepunktes viel langsamer als bei den anderen Allylthern erfolgt, soll in einer späteren Mitteilung beschrieben werden. — Über o-Allylphenol als Spaltungsprodukt der Allylsalicylsäure siehe im dritten Abschnitt unter Salicylsäure.

Angewandte Allyläther	Die Umlagerung erfolgt	Ausbeute an Allylphenol	Das Allylphenol siedet 27° niedriger als der Allyläther
o-Eugenolallyläther	bei kurzem Aufkochen; langsam (in 2 Stunden) bei 200°	70—80 Proz.	21°
α-Naphtholallyläther	bei 1 stündigem Erhitzen auf 230°	50—60 Proz.	—
o-Nitrophenolallyläther	bei längerem Erhitzen auf 170—180°	70 Proz.	Das Allylphenol siedet 27° niedriger als der Allyläther

I. Guajacol.

Über die Umlagerung des Guajacolallyläthers in Allylguajacol ist schon früher berichtet worden; doch konnte die Stellung des Allyls in dem entstandenen Phenol damals noch nicht sicher angegeben werden. Je nachdem das Allyl in Para- oder Orthostellung enthalten ist, würde entweder gewöhnliches Eugenol oder ein damit isomeres „Orthoeugenol“ vorliegen:¹⁾



Dem gewöhnlichen Eugenol war das entstandene Produkt in seinen Eigenschaften (Geruch, Siedepunkt und Dichte) sehr ähnlich. Nicht viel Unterschied war in den

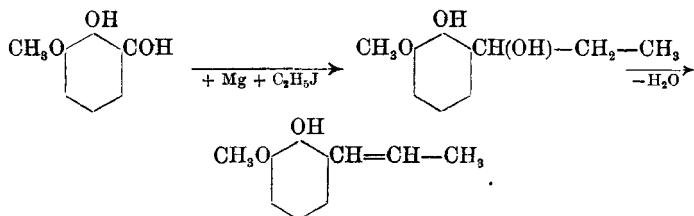
¹⁾ Als eine indirekte Allylierung des Guajacols, mit Eintritt des Allyls in Parastellung, kann die von Moureu [Bull. Soc. chim. 15 (II), 651 (1896)] bewirkte Synthese von Eugenolmethyläther aus Guajacolmethyläther, Allyljodid und etwas Zink betrachtet werden. — Ein drittes Allylguajacol mit Allyl in Metastellung (OH : OCH₃ : C₃H₅ = 1 : 2 : 5) ist das von Bertram und Gildemeister aus den Betelblättern isolierte Chavibetol [Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 39, 349 (1889); vgl. auch Eykman, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 862 (1890)].

Schmelzpunkten der Phenylcarbaminate vorhanden (95,5° und 101°), etwas mehr in denen der p-Nitrobenzoate (81° und 97°). Am meisten sprach noch für die Verschiedenheit die ziemlich starke Depression, die bei dem Mischschmelzpunkt der beiden p-Nitrobenzoate zu beobachten war.

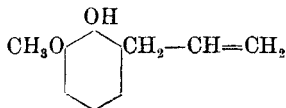
Die weitere Untersuchung hat nun mit Sicherheit gezeigt, daß die beiden Phenole *verschieden* sind, so daß also tatsächlich das noch unbekannte *o-Eugenol* (*o-Allylguajacol*) und nicht das gewöhnliche Eugenol vorliegt. Zunächst ergab sich, daß die Allylther¹⁾ in ihren Siedepunkten beträchtlich differieren:

Eugenolallylther . .	Siedep. 140° (9 mm),
<i>o</i> -Eugenolallylther . .	„ 128° (10 mm).

Alsdann wurde gefunden, daß bei der Behandlung des freien Phenols mit Kali in der Hitze statt des *flüssigen* Isoeugenols, wie es sich bei Vorliegen von gewöhnlichem Eugenol hätte bilden müssen, ein *festes* Propenylderivat (Schmelzp. 78°) entstand, das sich als identisch erwies mit dem *Orthoisoegenol*, welches Pauly und v. Buttlar²⁾ aus *o*-Vanillin und Äthyljodid mittelst Grignardscher Reaktion erhalten hatten:



Damit ist die Natur des aus dem Guajacolallylther durch Umlagerung erhaltenen Allylguajacols als *Ortho*derivat



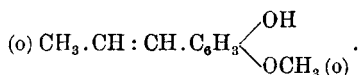
zur Genüge dargetan.

¹⁾ Näheres über diese beiden Allylther vgl. im ersten Abschnitt unter Eugenol (VI) und in diesem Abschnitt unter Orthoegenol (II).

²⁾ Diese Annalen 383, 282 (1911).

Die Darstellung des *o*-Eugenols (vgl. die frühere Mitteilung) kann noch sehr vereinfacht werden dadurch, daß man sowohl auf die vorherige Destillation des Guajacolallyläthers, wie auch auf die Reinigung des Umlagerungsproduktes durch Lösen in Alkali und Ausschütteln mit Äther verzichtet. Man verfährt also folgendermaßen: Guajacol, in dem gleichen Gewicht Aceton gelöst, wird mit etwas mehr als den berechneten Mengen Kaliumcarbonat und Allylbromid bis zur beendeten Umsetzung (etwa 6 Stunden) gekocht. Nach Zugabe von Petroläther wäscht man mit Natronlauge, trocknet über Kaliumcarbonat, destilliert das Niedriger-siedende ab und erhitzt weiter, bis unter freiwilligem Aufkochen die Umlagerung eintritt.¹⁾ Nach Ablauf derselben steigert man die Temperatur langsam bis zum Siedepunkt und destilliert dann rasch über mit Auf-fangen bei etwa 246—254°. Vorlauf und Rückstand sind sehr gering. Das Destillat ist schwach gelb ge-färbt, sonst aber für alle Verwendungen genügend rein. In etwa 3 Tagen kann bequem 1 kg von dem Produkt gewonnen werden.

o-Isoeugenol (*o*-Propenylguajacol),



1 Tl. *o*-Eugenol wurde mit 2 Tln. pulvrigen Ätz-kalis und 1 Tl. Wasser unter zeitweiligem Umrühren 1 Stunde lang im Ölbade auf 170° erhitzt. Die erkaltete Schmelze löste man in Wasser, übersäuerte mit Salz-säure, nahm mit Äther auf und destillierte im Vakuum (10 mm), wobei das meiste zwischen 125° und 135° über-ging. Das Destillat erstarrte rasch zu einer noch von Öl durchtränkten krystallinischen Masse, aus der sich durch Absaugen etwa die Hälfte von festem Produkt gewinnen ließ.

¹⁾ Wegen der Lebhaftigkeit des Aufsiedens nehme man die Umlagerung in Portionen von nicht über 200—300 g vor.

Ein zweiter Versuch, bei welchem *o*-Eugenol (10 g) im offenen Kolben mit der gleichen Menge gepulverten Kalis und der dreifachen Menge Amylalkohol so lange (etwa 1 Stunde) im Ölbad erhitzt wurde, bis aller Amylalkohol verdampft war, gab in quantitativer Hinsicht ungefähr dasselbe Resultat.¹⁾

Die Umwandlung erfolgt also leichter als beim gewöhnlichen Eugenol, das durch Kalischmelze sehr unvollständig, durch Kochen mit Amylalkohol und Kali nur sehr langsam in Isoeugenol verwandelt wird.

Durch Umlösen aus heißem Benzin wurden schöne, lange, seideglänzende Nadeln erhalten vom Schmelzpt. 78°, der sich bei weiterem Umkrystallisieren (auch aus Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff) nicht mehr änderte. Die Substanz siedet unzersetzt bei 267 bis 268° (760 mm). Sie hat schwachen, an Nelken und Anis erinnernden Geruch. In Natronlauge ist sie leicht löslich. Von konz. Schwefelsäure wird sie violettstichig-dunkelrot, von Eisenchlorid je nach der Menge des Zusatzes blau, dunkelgrün oder grünbraun gefärbt.

Zum Vergleich wurde das *o*-Isoeugenol auch aus *o*-Vanillin dargestellt. Nach folgendem Verfahren, bei dem statt Äthyljodid Äthylbromid angewandt wird, kann die von Pauly und v. Buttlar²⁾ erhaltene nicht allzu gute Ausbeute (46 Proz. der Theorie) auf beinahe das Doppelte gesteigert werden: Zu Magnesiumspänen (2 $\frac{1}{2}$ At.), die mit dem 10fachen Gewicht Äther übergossen sind, läßt man Äthylbromid (2 $\frac{1}{2}$ Mol.) mit solcher Geschwindigkeit zutropfen, daß das Gemisch sich ohne äußere Kühlung in ruhigem Sieden hält; zum Schluß wird noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird

¹⁾ Durch längeres Erhitzen würde sich in beiden Fällen die Ausbeute wohl noch verbessert haben.

²⁾ Nach den Genannten setzt sich das *o*-Vanillin zu etwa 85 Proz. mit dem Magnesiumäthyljodid um. Die wenig gute Ausbeute an *o*-Isoeugenol wird auf teilweise Verharzung desselben während der weiteren Verarbeitung zurückgeführt.

der Kolben in Eis-Kochsalz eingebettet und das in der dreifachen Menge Äther gelöste o-Vanillin (1 Mol.) unter kräftigem Turbinieren allmählich zulaufen gelassen. Der Rührer zerteilt gleich die an der Einflußstelle sich bildenden Klumpen und es entsteht ein gleichmäßiges grauweißes Pulver. Nach beendetem Eintragen wird mit verdünnter Salzsäure zerlegt und die abgehobene und mit Sodalösung gewaschene Ätherschicht über Chlorcalcium getrocknet. Beim Destillieren im Vakuum tritt, wenn die Badtemperatur auf etwa 170° gestiegen ist, Wasserabspaltung ein. Das überdestillierte Produkt erstarrt vollständig, scheint aber noch ein wenig von dem sekundären Alkohol zu enthalten, da beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf 220° wieder etwas Wasser auftritt.¹⁾ Die Menge des Rohproduktes ist ungefähr gleich der des angewandten o-Vanillins.

Das gewonnene o-Isoeugenol stimmte in jeder Hinsicht mit dem aus dem o-Eugenol erhaltenen überein. Wie jenes schmolz es genau bei 78°; der von Pauly und v. Buttlar angegebene Schmelzp. 81° scheint also um eine Kleinigkeit zu hoch zu sein.

Zum Schluß sei noch eine Tabelle gegeben, in der die Eigenschaften des o-Eugenols mit denen des gewöhnlichen Eugenols verglichen sind:

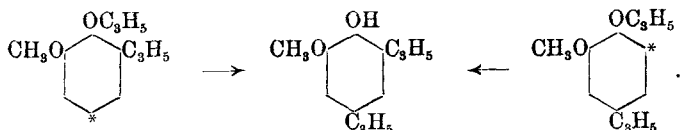
	Gewöhnliches Eugenol	Orthoeugenol
Geruch	Nelken- und zugleich etwas pfefferartig	Nelkenartig
Siedepunkt	128° (14 mm); 254° (760 mm)	125° (14 mm); 250° (760 mm)
Spez. Gew. bei 15°	1,072	1,071
p-Nitrobenzoat	Lange Nadeln, Schmelzp. 81°	Kurze flache Prismen, Schmelzp. 97°

¹⁾ Vielleicht ist es zweckmäßig, durch Zusatz eines mild wirkenden Katalysators (Salmiak oder dergl.) bei der Vakuumdestillation die Wasserabspaltung aus dem sekundären Alkohol zu befördern.

	Gewöhnl. Eugenol	Isoeugenol
Phenylcarbaminat	Nadeln, Schmelzp. 95,5°	Nadeln, Schmelzp. 101°
Allyläther	Siedep. 140° (9 mm)	Siedep. 128° (10 mm)
Eisenchloridfärbung	Mit wenig FeCl ₃ dunkel grünblau, mit mehr dunkelgrün	fast ebenso
Gibt beim Erhitzen mit Kali	Flüssiges Isoeugenol	Festes o-Isoeugenol, Schmelzp. 78°, Siedepunkt 267—268°

II. Orthoeugenol.

Die Umlagerung des *o*-Eugenolallylthers führt unter Eintritt des Allyls in die Parastellung zu demselben *o*,*p*-Diallylguajacol, das als Umlagerungsprodukt des Allyläthers des gewöhnlichen Eugenols schon im vorigen Abschnitt (vgl. unter Eugenol, VI) beschrieben worden ist:



Auch das äußere Bild der Umlagerung ist fast genau wie dort. Wird *o*-Eugenol-allyläther (farbloses Öl vom Siedep. 128° [10 mm] und dem spez. Gew. 1,016 bei 15°) im Ölbad erhitzt, so tritt, nachdem die Badtemperatur auf etwa 230° gekommen, ein rasches Steigen des in den Allyläther eingesenkten Thermometers bis etwa 260° (bei größeren Mengen noch höher) und ein vorübergehendes Aufkochen ein, nach dessen Ablauf die Flüssigkeit vollkommen alkalilöslich geworden ist. Besser noch führt man die Umwandlung durch zweistündiges Erhitzen im Ölbad auf 200° herbei. 12 g des Allyläthers, in dieser letzteren Weise behandelt, gaben bei nachfolgender Vakuumdestillation 10 g annähernd reines Diallylguajacol vom Siedep. 150—158° (15 mm). Nach völliger Reinigung durch Lösen in Alkali, Ausschütteln mit Petrol-

äther und Wiederabscheiden mit Säure siedete das Produkt unter gewöhnlichem Druck bei 284—287° (753 mm). Durch Schütteln mit p-Nitrobenzoylchlorid und Natronlauge wurde ein p-Nitrobenzoat erhalten, das sich durch seine Krystallform (lange Nadeln aus heißer Essigsäure) und seinen Schmelzp. 136° als identisch mit dem des o, p-Diallylguajacols erwies.

III. Orthokresol.

Der *Allyläther* ist ein farbloses, geranienartig riechendes Öl, das im Vakuum (12 mm) scharf bei 85°, unter gewöhnlichem Druck weniger scharf bei 205—208° siedet, im letzteren Falle etwas Rückstand von Allylkresol hinterlassend. Das spezifische Gewicht ist 0,969 bei 15°.

o-Allyl-o-kresol. Der Allyläther wird gekocht, bis ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer auf 231° gestiegen ist. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach gelb; der geranienartige Geruch verschwindet und macht einem phenolartigen Platz. Der zeitliche Fortschritt der Umlagerung ist aus dem Folgenden ersichtlich:

Anfangstemperatur	207°
Nach 15 Minuten	211
„ 30 „	217
„ 45 „	224
„ 60 „	229
„ 82 „	231

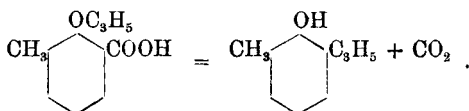
Beim Abdestillieren (Th. im Dampf) geht ziemlich alles bei 229—235° über als wasserhelles Öl, das sich in Alkalilauge noch nicht ganz klar löst. Man beseitigt die geringe Beimengung durch Lösen in starker Kalilauge und Ausschütteln mit Petroläther und scheidet das Phenol wieder ab, das nunmehr ganz konstant bei 106 bis 107° (12 mm) bzw. unter gewöhnlichem Druck bei 231—233° siedet. Aus 90 g Allyläther wurden 70 g Allylkresol erhalten als farbloses Liquidum von schwachem Phenolgeruch und der Dichte 1,007 bei 15°. Eisenchlorid färbt schwach bräunlicholive.

0,2082 g gaben 0,6174 CO₂ und 0,1512 H₂O.

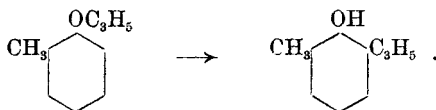
0,3082 g „ 0,9136 CO₂ „ 0,2248 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O	Gef.	
C	81,03	80,88	80,85
H	8,17	8,13	8,16

Ein Allyl-o-kresol von genau denselben Eigenschaften ist später aus Allyläther-o-kresotinsäure durch Erhitzen erhalten worden, wobei die Carboxylgruppe verdrängt und durch Allyl ersetzt wird:



Aus dieser zweiten Bildungsweise ergibt sich für das Allyl die Orthostellung und es muß also die Umlagerung des o-Kresolallyläthers in folgender Weise ausgedrückt werden:



IV. Metakresol.

Die Eigenschaften des *Allyläthers* und des aus ihm entstehenden *Allyl-m-kresols* (beide ölig)¹⁾ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	m-Kresolallyläther	Allyl-m-kresol
Geruch	ähnlich wie Phenolallyläther	schwach guajacolartig
Siedepunkt	92—94° (12 mm); 211—214° (760 mm) unter geringer Umlagerung	111—112° (11 mm); 239—240° (760 mm)

¹⁾ Nach Niederschrift des Obigen wurde noch gefunden, daß das Allyl-m-kresol beim Abkühlen auf 0° erstarrt und dann auch bei gewöhnlicher Temperatur fest bleibt. Eine auf Ton gestrichene und aus Petroläther umkrystallisierte Probe schmolz bei 53°. Indessen ist das Erstarren kein ganz vollständiges, ein Rest bleibt selbst in Kältemischung flüssig. Vielleicht liegt trotz des scharfen Siedepunktes eine Mischung der im folgenden formulierten beiden Isomeren vor.

	m-Kresolallyläther	Allyl-m-kresol
Spez. Gew. bei 15°	0,965	1,012
Eisenchloridreaktion	—	schwach olive
Ausbeute	90 Proz. der Theorie	70 Proz. der Theorie

Der zeitliche Verlauf der Umlagerung ist aus folgendem ersichtlich:

Anfangstemperatur	210°	
Nach 15 Minuten	215	
„ 30 „	222	
„ 60 „	239,5°	{ von da ab sich nicht mehr ändernd.

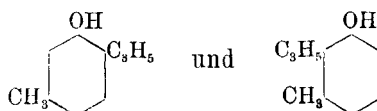
Nach Erreichung des Temperaturmaximums wird in starker Kalilauge gelöst, mit Petroläther ausgeschüttelt und das wiederabgeschiedene Phenol durch Destillation gereinigt.

0,3450 g gaben 1,021 CO₂ und 0,2528 H₂O.

0,2720 g „ 0,8042 CO₂ „ 0,1990 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O	Gef.	
C	81,03	80,71	80,63
H	8,17	8,20	8,19

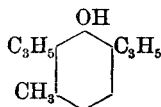
Die Konstitution des Allyl-m-kresols muß vorläufig dahingestellt bleiben, da selbst bei Annahme des Eintritts des Allyls in die Orthostellung zwei Formeln



möglich sind.

Diallylierung. Allyl-m-kresol wurde mittelst Allylbromid und Kaliumcarbonat nochmals allyliert und der gewonnene *Allylkresolallyläther* unter Rückfluß gekocht, wobei das Thermometer von 230° bald auf 270° stieg und dann konstant blieb. Das in öfters beschriebener Weise gereinigte Produkt siedete bei 140° (15 mm), unter gewöhnlichem Druck bei 272—274°. Es war ein farb-

loses, etwas dickliches, schwach phenolartig riechendes Öl, in Natronlauge mit blaßgelber Farbe löslich. Die Analyse stimmte auf ein *Diallyl-m-kresol*, dem wohl die Formel



zukommt.

0,1376 g gaben 0,4189 CO₂ und 0,1073 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₆ O	Gef.
C	82,92	83,03
H	8,57	8,72

Die Ausbeute an Diallyl-m-kresol betrug etwa 30 Proz. vom Gewicht des Allyläthers. Hieraus und aus dem noch ungünstigeren Resultat bei der Diallylierung des o-Kresols sieht man, daß die *Wiederholung* der Umlagerung bei den *gewöhnlichen* Phenolen doch einigen Widerstand findet, während sie bei den Phenolcarbon säureestern und Phenolaldehyden (vgl. im Späteren) ohne Schwierigkeit zu bewirken ist.

V. Orthonitrophenol.

Aus 28 g o-Nitrophenol wurden durch zwölfstündiges Kochen mit 30 g Aceton, 28 g Kaliumcarbonat und 30 g Allylbromid 35 g mit Natronlauge gewaschener, bei 155° (12 mm) siedender *o-Nitrophenolallyläther* erhalten als gelbes Öl von schwachem Geruch.

0,2013 g verbrauchten zur Reduktion 66,2 cem ⁿ/₁₀-TiCl₃.

	Ber. für C ₉ H ₉ O ₂ N	Gef.
NO ₂	25,69	25,22

Beim Erhitzen des Allyläthers über freier Flamme trat äußerst lebhaftes Aufkochen ein, wobei die Substanz sich tiefdunkel färbte und zum großen Teil verharzte.

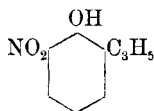
Es wurde deshalb zunächst wieder so verfahren, daß man den Allyläther durch ein im Ölbad auf 240° erhitztes U-förmiges Rohr von 4—5 mm innerer Weite

ziemlich rasch durchpassieren ließ. Die Verarbeitung des Produktes, genau so vorgenommen wie es früher beim p-Nitrophenol beschrieben worden ist, zeigte, daß 30—40 Proz. des Allyläthers sich unter diesen Bedingungen in das Allylnitrophenol verwandelt hatten. — Weitere Versuche ergaben, daß die Umlagerung *langsam* schon um 180° erfolgt. 60 g des Allyläthers wurden im Ölbad 5 Stunden lang auf diese Temperatur erhitzt. Das Stattfinden der Umwandlung war außer an der Braunfärbung an einer geringen Selbsterwärmung zu erkennen, indem das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer längere Zeit einige Grade mehr anzeigte als das im Ölbad befindliche. Beim Abdestillieren im Vakuum ging das meiste (43 g) bei 130—135° (15 mm) über, der Rest blieb als schwarzes Harz im Kolben zurück. Das Destillat, ein klares, gelbes Öl, war fast reines *Allyl-o-nitrophenol*. Von einer Kleinigkeit noch vorhandenen Allyläthers durch Lösen in Natronlauge und Ausschütteln mit Äther befreit und dann mit Säure wieder abgeschieden, siedete es unter 11 mm Druck bei 126—130°.

0,2786 g gaben 20,0 cem Stickgas bei 18° und 743 mm Druck.
0,3158 g verbrauchten zur Reduktion 105,1 cem $\frac{n}{10}$ -TiCl₃.

	Ber. für C ₉ H ₉ NO ₃	Gef.
N	7,82	8,23
NO ₂	25,69	25,52

Allyl-o-nitrophenol, dem wohl die Formel



zukommt, ist ein gelbes Öl, das in Eiswasser zu einer bei + 9° wieder schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Das Phenol gibt schöne rote Alkalisalze, die in überschüssiger Lauge schwer löslich sind. Das mit Barytwasser dargestellte Bariumsalz krystallisiert aus siedendem Wasser in goldigroten Blättchen. Eisenchlorid ruft

in der alkoholischen Lösung des Phenols eine dunkel braunrote Färbung hervor.

Bemerkenswert ist die starke Siedepunktserniedrigung, die hier, entgegen allen bisherigen Fällen, mit der Isomerisierung verbunden ist:

o-Nitrophenolallyläther, Siedep. 155° (12 mm),
 Allyl-o-nitrophenol, Siedep. 126—130° (11 mm).

VI. α -Naphthol.

α -Naphtholallyläther, $C_{10}H_7 \cdot OC_3H_5$ (α), ist ölig und kann durch Vakuumdestillation nicht gereinigt werden, da er dabei zum Teil schon in das Isomere übergeht.

Umlagerung in Allyl- α -naphthol. — Dieselbe verläuft nicht so schön und glatt wie bei dem β -Naphthol. Bei einstündigem Erhitzen des Allyläthers im Ölbad auf 230° trat starke Dunkelfärbung ein, die sich auch durch Überleiten von Wasserstoff nicht verhindern ließ. Das entstandene Phenol wurde durch Lösen in Natronlauge, Ausschütteln mit Äther und Wiederausfällen mit Schwefelsäure gereinigt. Es siedete bei 171° (12 mm). Das ölige Destillat, anfangs farblos oder schwach gelb, nahm an der Luft bald wieder bräunliche Färbung an. Die Ausbeute betrug 50—60 Proz. vom Gewicht des Allyläthers.

0,3286 g gaben 1,0130 CO₂ und 0,1906 H₂O.

0,3818 g „ 1,1780 CO₂ „ 0,2254 H₂O.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₂ O	Gef.	
C	84,74	84,08	84,15
H	6,57	6,49	6,61

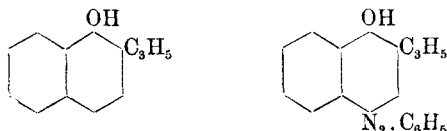
Das *p*-Nitrobenzoat fiel ölig aus und wurde erst nach längerem Stehen fest. Aus Essigsäure krystallisierte es in schwachgelben Nadelchen vom Schmelzp. 99°.

0,3000 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 21° und 744 mm Druck.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₅ NO ₄	Gef.
N	4,21	4,32

Die Konstitution des Allyl- α -naphthols als Orthoallylderivat ergibt sich daraus, daß es mit Benzoldiazoniumchlorid leicht zu einer Benzolazoverbindung

kuppelt, was nicht gut der Fall sein könnte, wenn die Parastellung durch Allyl besetzt wäre:



Das *Benzolazoderivat* krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in dunkelroten kompakten Kryställchen mit grünlichem Oberflächenschimmer. Es schmilzt bei 157° bis 158°.

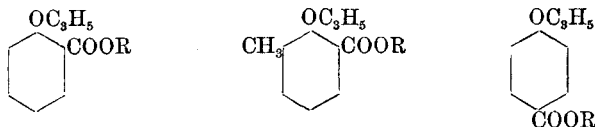
0,1521 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O$	Gef.
N	9,72	9,60

Dritter Abschnitt:

Die Allylumlagerung bei den Phenolcarbonsäuren.

Die Untersuchung erstreckte sich auf *Salicylsäure*, *3-Methylsalicylsäure* (sogen. o-Kresotinsäure) und *4-Oxybenzoesäure*. Aus den Estern dieser Säuren wurden die Allyläther



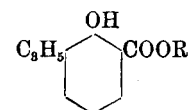
dargestellt und letztere auf ihr Verhalten in der Hitze geprüft.

Wie sich zeigte, tritt bei allen dreien die Umlagerung sehr leicht ein und verläuft noch glatter als bei den Allyläthern der gewöhnlichen Phenole. Allyläthersalicylsäureester z. B., wenn bis zur passenden Temperatur erhitzt, geht unter stürmischem Aufkochen und ohne jede Färbung oder Verharzung quantitativ in Allylsalicylsäureester über.

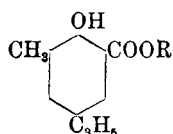
Bei zweien der Ester, beim o-Kresotinsäureester und 4-Oxybenzoesäureester, ist der Ort, an den das Allyl

wandert, von vornherein gegeben: Para in dem einen und Ortho¹⁾ in dem anderen Falle. Beim Salicylsäureester, wo Ortho und Para um die Aufnahme des Allyls konkurrieren, tritt, wie sich ergab, das Allyl in Ortho ein. Auch hier, bei den Phenolcarbonsäureestern, wird also die Orthostellung bevorzugt, wenn auch andererseits, falls Ortho nicht frei ist, die Besetzung von Para durchaus keine Schwierigkeit macht. Denn die Parallylierung beim o-Kresotinsäureester findet fast ebenso leicht wie die Orthoallylierung bei den zwei anderen Estern statt.

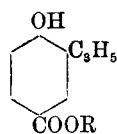
Die entstandenen C-Allylderivate sind also:



Allylsalicylsäure-
ester



Allyl-o-kresotin-
säureester



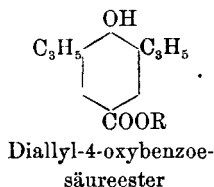
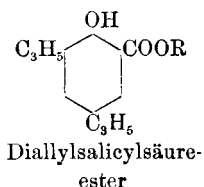
Allyl-4-oxybenzoe-
säureester

Was die Siedepunktänderungen bei diesen Umlagerungen betrifft, so verhält sich der 4-Oxybenzoesäureester normal, d. h. das C-Allylderivat siedet²⁾ beträchtlich höher als das Allyltherderivat. Beim Salicylsäureester dagegen hat umgekehrt das Allyltherderivat den höheren, das C-Allylderivat den niedrigeren Siedepunkt. Dieselbe Abweichung von der Regel wurde auch bei anderen Phenolen mit negativen Orthosubstituenten (o-Nitrophenol und Salicylaldehyd) beobachtet.

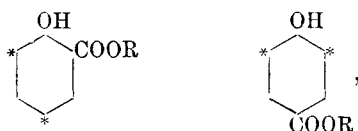
Beim Allylsalicylsäureester und Allyl-4-oxybenzoesäureester (natürlich *nicht* beim Allyl-o-kresotinsäureester) kann nach erneuter Allylierung am Sauerstoff die Umlagerung wiederholt werden. So ergeben sich die C-Diallylderivate:

¹⁾ Mit Ortho und Para ist im folgenden stets die Stellung zum OH gemeint. Die Zahlenbezeichnung ist die übliche, mit COOH als 1.

²⁾ Im Vakuum; unter gewöhnlichem Druck ist wegen der erfolgenden Umlagerung natürlich kein Vergleich möglich.

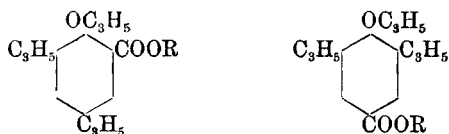


Auch diese zweite Allylierung verläuft ziemlich glatt, während bei den gewöhnlichen Phenolen die Wiederholung der Umlagerung doch schon einigen Widerstand findet. Diese verstärkte Neigung zur Aufnahme von Allyl rührt offenbar davon her, daß in den beiden Phenolcarbonsäureestern



die für den Eintritt des Allyls in Betracht kommenden Plätze (*) alle *doppelseitig* beeinflusst sind, nicht bloß von Ortho bzw. Para her durch das OH, sondern auch von Meta her durch das dort befindliche COOR. Die Wasserstoffatome sind dadurch noch mehr gelockert wie in den einfachen Phenolen und infolgedessen noch leichter ersetzbar wie dort.

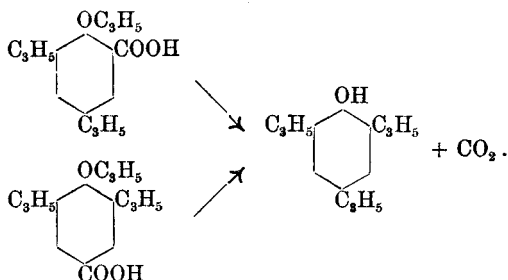
Ein drittes Allyl kann noch an den Sauerstoff angefügt werden. Damit ist man aber (für die Ester selbst) am Ende angelangt, denn die so entstehenden Triallyl-derivate



geben beim Erhitzen keine faßbaren Umlagerungsprodukte mehr, sondern verharzen.

Ganz anders gestaltet sich dagegen das Resultat, wenn man diese triallylierten Ester verseift und die gewonnenen Säuren erhitzt. Nun ist das Bild völlig geändert: in glatter und ohne erhebliche Färbung oder

Verharzung erfolgender Reaktion wird das Carboxyl in Form von Kohlendioxyd aus dem Molekül verdrängt und seine Stelle vom Allyl eingenommen; aus beiden Säuren entsteht dasselbe Triallylphenol:



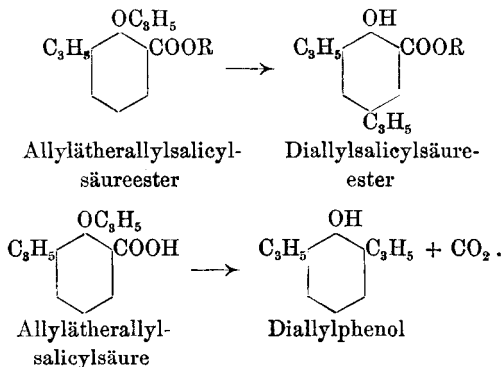
Man darf sich diese Reaktion nicht etwa so denken, daß *zuerst* Kohlendioxyd abgespalten und die dadurch freigewordene Stellung erst *nachträglich* vom Allyl besetzt wird. Vielmehr müssen beide Vorgänge, die Kohlendioxydabspaltung und die Wanderung des Allyls in den Kern, als *gleichzeitig*¹⁾ und in *ursächlichem Zusammenhang stehend* gedacht werden. Die sonstigen Alkylätherphenol-carbonsäuren sind bekanntlich in der Hitze recht beständig; Methyläther-4-oxybenzoesäure (Anissäure) siedet unzersetzt bei 280°, Äthyläthersalicylsäure wird erst um 300° in Phenetol und Kohlensäure gespalten. Wenn nun im Gegensatz hierzu bei den obigen Allylätherphenol-carbonsäuren die Kohlendioxydabspaltung schon wenig über 100° beginnt und sich bei gesteigerter Temperatur rasch vollendet, so kann dies nur durch den Druck verursacht sein, den das vom Sauerstoff in der Hitze abgestoßene Allyl auf das Carboxyl ausübt, um sich an dessen Stelle zu setzen. Es handelt sich also um eine wahre *Verdrängungsreaktion*²⁾, wie deren im folgenden (vgl. namentlich bei den Oxyaldehyden, wo in ganz ähn-

¹⁾ Bzw. im *umgekehrten* Sinne aufeinander folgend; vgl. die folgende Anmerkung.

²⁾ Statt der *direkten* Verdrängung kann auch eine *indirekte* angenommen werden in der Weise, daß das Allyl sich zunächst

licher Weise die Aldehydgruppe durch das Allyl als CO verdrängt wird) noch eine ganze Reihe zu erwähnen sind.

Infolge dieser leichten Verdrängbarkeit des Carboxyls durch Allyl kann bei einer *freien* Allylätherphenolcarbonsäure die Umlagerung mitunter anders verlaufen als bei dem zugehörigen *Ester*, wie folgendes Beispiel zeigt:

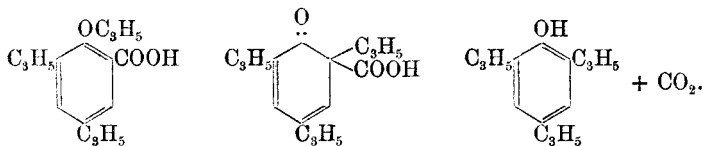


Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens ist klar. Das Allyl möchte vor allem in die Orthostellung, findet diese aber bei dem Ester von dem *nicht verdrängbaren* COOR besetzt und *muß* sich daher hier nach Para wenden. Bei der Säure hingegen kann es sich durch die Verdrängung des Carboxyls den Weg nach Ortho freimachen. In kleinerem Betrage (zu etwa $\frac{1}{3}$) findet übrigens auch bei der Säure Paraallylierung statt unter Bildung von Diallylsalicylsäure.

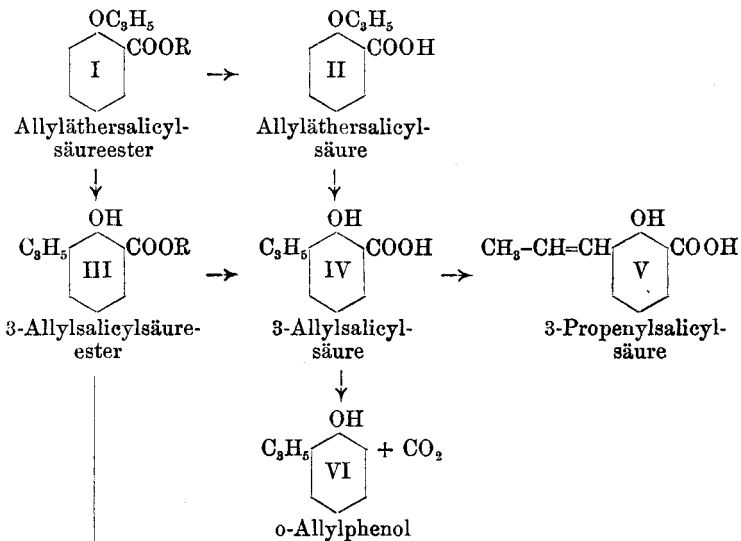
I. Salicylsäure.

Von den erhaltenen Allylderivaten gibt die folgende Tabelle eine Übersicht:

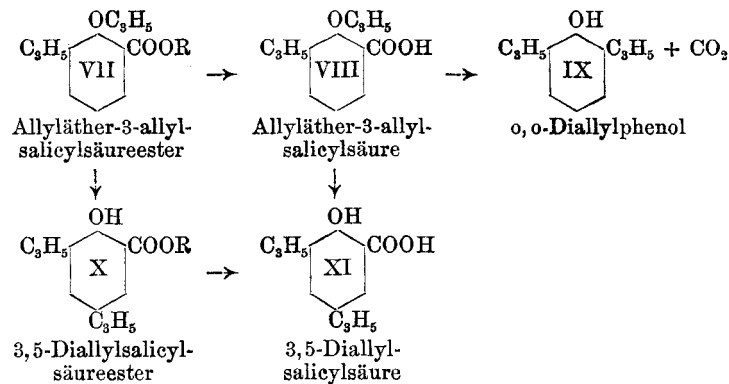
neben das Carboxyl begibt unter Bildung einer 1,3-Ketonsäure, die gleich weiter in Kohlensäure und Triallylphenol zerfällt:



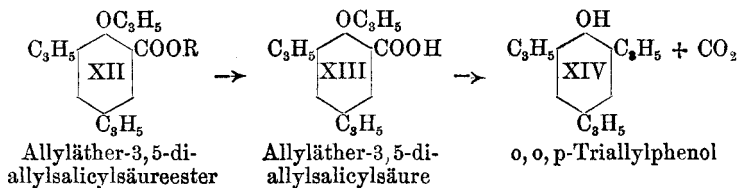
a) Monoallylierung.



b) Diallylierung.



c) Triallylierung.

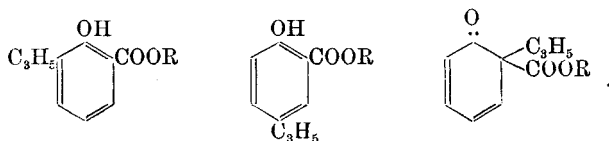


Es können also ein, zwei und drei Allyle in die Säure bzw. ihre Ester eingeführt werden. Zunächst soll die Monoallylierung, danach die Di- und schließlich die Triallylierung besprochen werden.

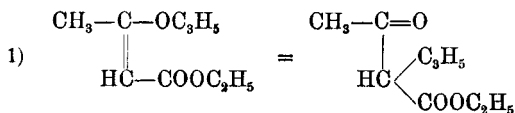
a) *Monoallylierung.*

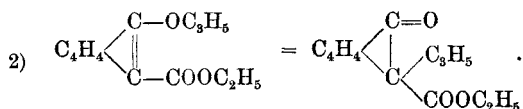
Von dieser ist in der früheren Mitteilung schon beschrieben worden: 1. die Allylierung zu *Allyläthersalicylsäureäthylester* (Formel I der obigen Tabelle); 2. die Verseifung desselben zu *Allyläthersalicylsäure* (II); 3. die Umlagerung des Esters in *C-Allylsalicylsäureäthylester* (III); 4. Verseifung des umgelagerten Esters zu *C-Allylsalicylsäure* (IV); 5. Umwandlung der C-Allyl- in die *C-Propanylsalicylsäure* (V).

Unbestimmt blieb damals der Ort, an den sich das Allyl bei der Umlagerung begibt. Dreierlei ist möglich: Eintritt in die freie Orthostellung, oder in die freie Parastellung, oder Anfügung an das andere Orthokohlenstoffatom, das die Estergruppe trägt:



Die letztere Umlagerung (mit Verschiebung in die orthochinoide Form) war es, die wir eigentlich erwartet hatten. Unmittelbar vorher war die Umlagerung beim O-Allylacetessigester beobachtet worden, von welchem, wennman im Benzolkern Doppelbindungen annimmt und eine derselben zwischen dem OH und COOR befindlich denkt, der Allyläthersalicylsäureester ein genaues Abbild ist. Es lag also recht nahe anzunehmen, daß die Umlagerung beide Male in demselben Sinne erfolgt:





Gleichwohl trifft für den Allylsalicylsäureester diese Formulierung nicht zu. Wäre sie richtig, so müßte der Ester sich in jeder Hinsicht anders verhalten als der Salicylsäureester selbst; sein Verhalten müßte etwa wie das eines dialkylierten Acetessigesters sein. Er dürfte also keine Eisenchloridfärbung geben und könnte in Alkalien nicht löslich sein; die aus ihm entstehende Säure müßte nach Art der 1,3-Ketonsäuren ganz leicht Kohlensäure abspalten. Im Gegensatz hierzu ist die Säure beim Erhitzen so beständig wie die Salicylsäure selbst; die Säure wie der Ester geben mit Eisenchlorid intensive Violettfärbung; der Ester ist in Alkalien löslich; er kann am Sauerstoff alkyliert werden. Es liegt also ein richtiger Phenolcarbonsäureester vor und daher können nur die beiden anderen Formeln in Frage kommen. Von diesen war die erste (mit Allyl in Ortho) von vornherein die weitaus wahrscheinlichste. Durch Umwandlung der freien Säure in ein Allylphenol, das sich bei der Untersuchung als *Ortho*allylphenol zu erkennen gab, konnte diese Formel auch als die richtige nachgewiesen werden.

Allyläthersalicylsäuremethylester (2-Allyloxy-benzoesäuremethylester; I¹⁾).

Der durch Kochen von Salicylsäuremethylester in Acetonlösung mit Kaliumcarbonat und Allylbromid leicht zu gewinnende Ester²⁾ ist eine farblose Flüssigkeit von

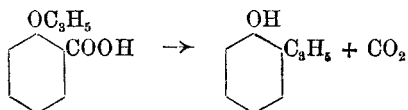
¹⁾ Die beigesetzten römischen Ziffern beziehen sich auf die Formelnumerierung in der obigen Tabelle.

²⁾ Der von Seichilone [Gazz. chim. ital. 12, 449 (1882)] beschriebene Allyläthersalicylsäuremethylester kann, weil unter gewöhnlichem Druck destilliert, natürlich kein solcher gewesen sein, sondern muß schon aus dem C-allylierten Ester bestanden haben. Aber auch mit diesem letzteren stimmt der von Seichilone gefundene Siedepunkt (245° statt 267°) nicht überein.

schwachem Geruch, vom Siedepunkt (12 mm) 143° und der Dichte 1,118 bei 15°. In Alkalien ist er natürlich unlöslich; mit Eisenchlorid gibt er, entgegen der Behauptung von Scichilone, *keine* Violettfärbung.

Allyläthersalicylsäure (2-Allyloxy-benzoessäure; II).

Der früheren Beschreibung ist noch nachzutragen, daß die Säure beim Erhitzen zunächst in *C-Allylsalicylsäure* übergeht, die sich bei weiterer Steigerung der Temperatur allmählich unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Eine *direkte* Verdrängung des Carboxyls im Sinne von



findet also nicht statt.

3-Allylsalicylsäuremethylester (2-Oxy-3-allyl-benzoessäuremethylester; III).

Beim Erhitzen des vorbeschriebenen Esters tritt, wenn eine gewisse Temperatur erreicht ist, starkes, auch nach Wegnahme der Heizquelle sich fortsetzendes Aufkochen ein, das bei größeren Mengen und raschem Anheizen so stürmisch werden kann, daß ein Teil des Materials aus dem Kolben geschleudert wird.¹⁾ Die Lebhaftigkeit der Reaktion ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß das in fast momentaner Umwandlung gebildete neue Produkt nicht wie in den meisten früheren

¹⁾ Es ist schwer zu verstehen, wie diese charakteristische Erscheinung, noch dazu verbunden mit einer völligen Änderung in den Eigenschaften des Produktes, von Scichilone so ganz übersehen werden konnte.

Im obigen Falle sowie bei den Allyläthern von Salicylaldehyd und 4-Oxybenzaldehyd haben wir versucht, ob die Umlagerung nicht auch durch Belichtung zu erzielen sei. Die Substanzen, in Uviolglasröhren eingeschmolzen, wurden 22 Stunden lang dem Lichte einer kräftig wirkenden Quarzlampe (220 V., 3 1/2 A., 3000 HK) ausgesetzt. Das Resultat war indessen ein völlig negatives.

Fällen höher, sondern *niedriger* siedet als das Ausgangsprodukt. Erhebliche Färbung findet dabei nicht statt. Nachdem man noch einige Zeit hat kochen lassen, stellt sich der Siedepunkt beim Destillieren sogleich recht scharf auf 266—267° ein; größere Mengen destilliere man aber wegen einer sonst eintretenden geringen Harzbildung doch besser im Vakuum.

Der C-Allylester ist ein farbloses, schwach süßlich riechendes Liquidum, das von Eisenchlorid in gleicher Intensität und Nuance (blauviolett) gefärbt wird wie der Salicylsäuremethylester selbst. Aus dem Vergleich der Siedepunkte und Dichten des O- und C-Allylderivats

	Siedep.	D ₁₅
Allyläther-salicylsäuremethylester . .	143° (12 mm)	1,118
C-Allyl-salicylsäuremethylester . . .	130° (10 mm)	1,120

sieht man, daß die Dichte sich durch die Umlagerung kaum erhöht und der Siedepunkt sogar erniedrigt hat.

Die Löslichkeit des Esters in wäßrigem Alkali ist erheblich geringer als die des Salicylsäuremethylesters. Dieser erfordert zur Lösung das ungefähr achtfache Volumen Normalkalilauge, Allylsalicylsäuremethylester dagegen das 25—30 fache, der in der vorigen Mitteilung¹⁾ beschriebene Äthylester sogar das 70—80 fache; der letztere kann einer ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Alkali nur äußerst schwer entzogen werden.²⁾

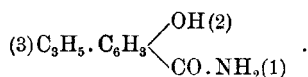
In festem Zustande können die Natriumsalze der beiden Ester erhalten werden dadurch, daß man in die

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3165 (1912); der dort gebrauchte Ausdruck „*beträchtlich* löslich in Natronlauge“ bedarf also der Einschränkung.

²⁾ Durch Einführung eines *zweiten* Allyls wird die Acidität fast *ganz* aufgehoben; Diallylsalicylsäuremethylester (vgl. im folgenden) ist selbst in konz. Alkalien äußerst wenig löslich. — Zur Beurteilung dieser Verhältnisse sei daran erinnert, daß Salicylsäure-äthyl- und -methylester schon an sich ziemlich schwache Säuren sind, viel schwächere als Phenol. Von dem o-Kresotinsäuremethylester, der in der Stellung seiner Substituenten dem Allylsalicylsäuremethylester entspricht, hat bereits Raikow festgestellt, daß dessen Acidität sehr gering ist (Zentralbl. 1903 II, 717).

petrolätherische Lösung feingepulvertes Natriumamid einträgt und bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung stehen läßt. Die Natriumsalze scheiden sich als weiße, gut absaugbare Pulver ab.

3-Allylsalicylsäureamid (2-Oxy-3-allylbenzamid),



Allylsalicylsäures Methyl (1 Tl.) wird mit hochprozentigem methylalkoholischem Ammoniak (2 Tle.) eine Woche lang stehen gelassen. Nach Abdunsten im Vakuum hinterbleiben öldurchtränkte Krystalle, die man abreißt und aus einer Mischung von Benzol und Benzin umkrystallisiert. Farblose, dicke Täfelchen vom Schmelzpunkt 99°.

0,1711 g gaben 11,3 ccm Stickgas bei 15° und 756 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$	Gef.
N	7,91	7,80

3-Allylsalicylsäure (2-Oxy-3-allylbenzoesäure; IV).

Über Darstellung und Eigenschaften der Säure ist schon früher berichtet worden.

Von Wichtigkeit war es, die Säure durch Erhitzen zu spalten und zu sehen, ob dabei *o*-Allyl-¹⁾ oder *p*-Allylphenol (Chavicol) entsteht. Wie aus dem Folgenden ersichtlich, führt die Spaltung zu *o*-Allylphenol, womit also erwiesen ist, daß das Allyl bei der Umlagerung in die Orthostellung eingetreten ist.

Die Zersetzung der Säure durch Hitze erfolgt schwierig und nicht glatt. Dreimal 10 g der Säure wurden rasch destilliert, bis das Thermometer auf 300° gestiegen war. Eine ziemliche Menge blieb als Harz zurück.

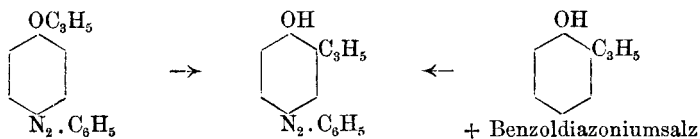
¹⁾ *o*-Allylphenol scheint noch nicht bekannt zu sein; das zugehörige *o*-Propenylphenol ist von H. Pauly [diese Annalen 383, 280 (1911)] aus Salicylaldehyd und Äthyljodid mittelst Grignard-scher Reaktion dargestellt worden. Über *o*-Vinylphenol vgl. Fries und Fickewirth, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 367 (1908).

Das Destillat, halb flüssig und halb fest, wurde nach Zufügen von Äther mit Sodalösung ausgeschüttelt; die letztere lieferte beim Ausfällen mit Mineralsäure 9 g der angewandten Säure zurück. Alkalilösliches wurde hierauf dem Äther durch Natronlauge entzogen und mit Schwefelsäure wieder abgeschieden. Nach Aufnehmen mit Äther, Trocknen über Chlorcalcium und Wiederverdunsten des Äthers resultierten 5 g eines Öls, das starken guajacolartigen Geruch besaß und unter 12 mm Druck bei 96 bis 100°, unter gewöhnlichem Druck bei 220° versiedete.

Analysiert wurde dieses *Allylphenol*, $C_3H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, in Form seines *Phenylcarbamins*, $C_3H_5 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, das sich bei längerem Erhitzen des Phenols mit Phenylisocyanat auf 100° als dicker Krystallbrei abschied. Nach Absaugen, Waschen mit Petroläther, Lösen in Benzol, Abfiltrieren von etwas Unlöslichem, Abscheiden aus der Benzollösung durch Benzin und Umkrystallisieren aus letzterem erschien es in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 106°.

	0,1892 g gaben 9,05 ccm Stickgas bei 16° und 749 mm Druck.	
	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$	Gef.
N	5,54	5,57

Der Nachweis für die Orthostellung des Allyls in dem erhaltenen Allylphenol konnte leicht auf folgende Weise erbracht werden. Nach dem Früheren lagert Oxyazobenzolallyläther sich in ein Allyl-oxyazobenzol um, das gemäß seiner Entstehung das Allyl nur in Ortho enthalten kann. Lag nun in obigem Phenol wirklich *Orthoallylphenol* vor, so mußte es bei der Kupplung mit Benzoldiazoniumchlorid ein *Benzolazoderivat* geben, das mit jenem o-Allyl-oxyazobenzol identisch war:



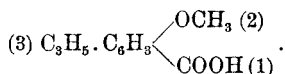
Wie der Versuch zeigte, wird in der Tat dasselbe Produkt erhalten. Aus der durch Kupplung des Phenols

in alkalischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid resultierenden rötlichbraunen Flüssigkeit fiel beim Ansäuern ein bräunlichgelber Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren desselben aus heißem Ligroin wurden feine gelbe Prismen und Nadeln erhalten, deren bei 97—98° liegender Schmelzpunkt sich auch nach Zumischen des auf dem anderen Wege dargestellten Produkts nicht erniedrigte.

0,2277 g verbrauchten zur Reduktion 37,9 ccm $\frac{n}{10}$ -TiCl₃.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O	Gef.
N	11,77	11,66

Methyläther-3-allylsalicylsäure (2-Methoxy-3-allylbenzoessäure),

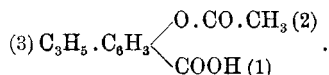


Der Methylester dieser Säure, die wir brauchten, um sie mit einer vom Allylsalicylaldehyd aus erhaltenen Säure von vermutlich gleicher Konstitution zu vergleichen, wurde durch längeres Kochen von Allylsalicylsäuremethylester mit Methyljodid und methylalkoholischem Natriummethylat dargestellt. Der in üblicher Weise abgeschiedene flüssige Ester, der noch eine schwache Eisenchloridreaktion gab, wurde ohne weitere Reinigung (also undestilliert) gleich verseift. Die Säure, mehrmals aus Benzin umkrystallisiert bis zum völligen Ausbleiben der Eisenchloridreaktion, bildete farblose Krystalle vom Schmelzp. 53°.

0,4276 g verbrauchten 22,2 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₃	Gef.
Molgew.	192,1	192,5

3-Allyl-acetylsalicylsäure (3-Allylspirin),



Eine Mischung von 3-Allylsalicylsäure, überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Kaliumacetat wird mehrere

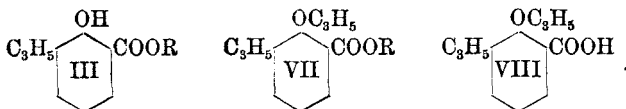
Stunden zum Sieden erhitzt. Danach gießt man in Wasser und kocht unter Zufügen von etwas Schwefelsäure so lange, bis das Öl beim Erkalten erstarrt. Die Säure, gut umkrystallisierbar aus einer Mischung von Benzol und Benzin, bildet farblose Nadeln vom Schmelzpt. 96°. In heißem Wasser ist sie sehr schwer löslich; mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung.

0,3784 g verbrauchten 17,1 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

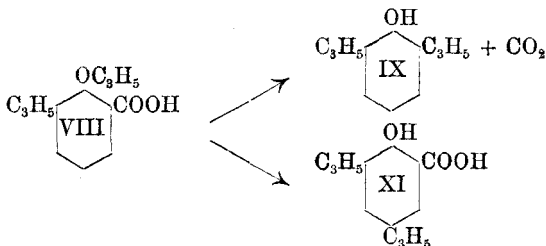
	Ber. für $C_{12}H_{12}O_4$	Gef.
Molgew.	220,1	221,3

b) *Diallylierung.*

Mit der Allylierung fortfahrend kommt man vom 3-Allylsalicylsäureester (III) aus zu dessen Allylätherderivat (VII) und durch Verseifung des letzteren weiter zur *Allyläther-3-allylsalicylsäure* (VIII)¹⁾:



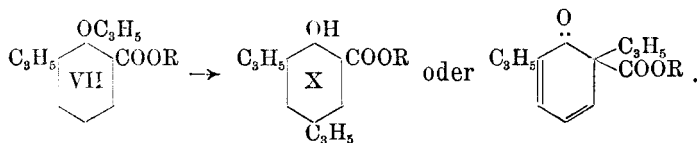
Erhitzt man diese Säure, so geht sie zum größeren Teil, unter Abstoßung des Carboxyls und Ersatz desselben durch Allyl, in *o,o-Diallylphenol* (IX) über; zum kleineren Teil lagert sie sich ohne Kohlensäureabspaltung in *3,5-Diallylsalicylsäure* (XI) um. Nebeneinander findet also Ortho- und Paraallylierung, die erstere vorwiegend, statt:



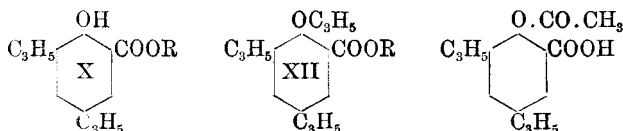
Für die Umlagerung des Esters (VII) sind ebenfalls zwei Möglichkeiten gegeben: Paraallylierung unter Bildung

¹⁾ Die Numerierung der Formeln entspricht der in der vorausgeschickten Tabelle.

von 3,5-Diallylsalicylsäureester (X), oder Orthoallylierung unter Bildung eines 1,3-diallylierten Ketonsäureesters:



Die Eigenschaften des Esters lassen indessen keinen Zweifel, daß ihm die erstere Formel (X) zukommt: er gibt mit Eisenchlorid starke Färbung; er ist in Alkalien löslich, allerdings noch viel schwerer als der monoallylierte Ester; er kann mittelst Natriummethylat und Allylbromid am Sauerstoff allyliert werden (vgl. im folgenden Absatz, bei Triallylierung); endlich gibt die zugehörige Säure ein Acetylderivat:



Mit der anderen Formel würde *keine* dieser Reaktionen zu vereinbaren sein.

Allyläther-3-allylsalicylsäuremethylester (2-Allyloxy-3-allylbenzoesäuremethylester, VII) und zugehörige Säure (VIII).

Allylsalicylsäuremethylester (60 g) wurde mit methylalkoholischem Natriummethylat und Allylbromid bis zum Eintritt neutraler Reaktion gekocht und das Produkt in üblicher Weise verarbeitet. Durch Destillation unter 9 mm Druck wurden nach 10 g Vorlauf 52 g vom Siedepunkt 152—162° erhalten. Der ölige Ester gab mit Eisenchlorid noch etwas Färbung.

Die durch Verseifung des Esters mit methylalkoholischem Natron entstandene Säure wurde so oft aus Benzin umkrystallisiert, bis beim Lösen einer Probe in alkoholischem Eisenchlorid keine Färbung mehr zu bemerken war. Sie stellte dann farblose, kleine, bei 57° schmelzende Nadeln dar, die in Wasser schwer, in Alkohol,

Äther und Chloroform leicht löslich waren. Die Titration ergab das geforderte Molekulargewicht:

0,4052 g verbrauchten 18,6 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$	Gef.
Molgew.	218,1	217,8

Spaltung der Allyläthersäure (VIII) in Kohlensäure und o,o-Diallylphenol (IX).

10 g der Säure wurden im Kölbchen im Ölbad erhitzt. Kohlensäureentwicklung begann schon um 100° und war bei 180° ziemlich beendet; schließlich wurde noch auf 260° erhitzt. Die Menge des abgespaltenen Kohlendioxyds betrug 730 ccm (15°, 761 mm) = 1,35 g, entsprechend 67 Proz. der Theorie.

Der Kolbeninhalt wurde alsdann mit Sodalösung durchgeschüttelt und das ungelöst gebliebene Öl mit Äther aufgenommen. Nach Verjagen des letzteren siedete dasselbe bei 255—260° (4 g); nochmals destilliert ging es bei 256—258° über. Diesem selben Produkt sind wir später bei der Allylierung des Salicylaldehyds begegnet, haben es dort in größerer Menge erhalten und von ihm festgestellt, daß es *o,o-Diallylphenol* ist. Für die nähere Beschreibung muß auf diesen späteren Abschnitt verwiesen werden.

Aus der Sodalösung ließen sich 3 g einer Säure ausfällen, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 97° schmolz und sich hierdurch sowie durch die intensive Blaufärbung mit Eisenchlorid als *Diallylsalicylsäure* (Schmelzp. 99°, siehe im folgenden) zu erkennen gab.

3,5-Diallylsalicylsäuremethylester (2-Oxy-3,5-diallylbenzoesäuremethylester, X) und zugehörige Säure (XI).

52 g des Allylätheresters (VII) wurden im Ölbad auf 250° erhitzt. Der Eintritt der Umlagerung war an recht lebhaftem Aufsieden zu erkennen. Beim Destillieren (9 mm) gingen 36 g als farbloses Öl von 155—165° über; der Rest blieb als gelbes Harz im Kolben zurück.

Der neuentstandene Ester gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. Seine Acidität ist äußerst gering; während salicylsaures Methyl, wie schon erwähnt, das etwa achtfache Volumen Normalkalilauge zur Lösung erfordert, allylsalicylsaures Methyl das 25—30 fache, braucht dieser Diallylsalicylsäuremethylester das annähernd 500-fache.

Zur Darstellung der freien *Diallylsalicylsäure* wurde der Ester durch Erwärmen mit methylalkoholischem Natron verseift und die Säure durch Umkrystallisieren erst aus 50 prozentiger Essigsäure, dann aus Benzin gereinigt. Sie bildet farblose, in Wasser fast unlösliche Nadeln vom Schmelzp. 99°. Von Eisenchlorid wird sie tief indigoblau gefärbt.

0,2204 g gaben 0,5756 CO₂ und 0,1252 H₂O.
0,3854 g verbrauchten 17,65 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	71,52	71,22
H	6,47	6,36
Molgew.	218,1	218,4

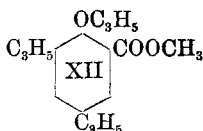
Durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat läßt sich die Säure leicht acetylieren zu *2-Acetoxy-3,5-diallylbenzoesäure*. Aus heißem Benzin umkrystallisiert bildet dieselbe konzentrisch gruppierte Prismen. Sie schmilzt (vorher etwas sinternd) bei 94° und wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

0,3231 g verbrauchten 12,3 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₆ O ₄	Gef.
Molgew.	260,1	262,7

c) *Triallylierung.*

Noch ein drittes Mal läßt sich die Allylierung vornehmen. Der durch Kochen des 3,5-Diallylsalicylsäuremethylesters mit Allylbromid und methylalkoholischem Natriummethylat leicht zu erhaltende *2-Allyloxy-3,5-diallylbenzoesäuremethylester*



ist ein schwach grünlich-gelbes Öl, das im Vakuum (10 mm) unzersetzt bei 180—182° siedet, während es beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck völlig verharzt.

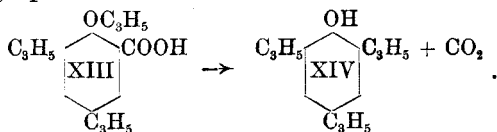
Zur Gewinnung der freien 2-Allyloxy-3,5-diallylbenzoesäure (XIII) wurde der Ester mit methylalkoholischem Natron verseift. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung ließ sich die Säure durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure unter Kühlung und Rühren gleich fest ausfällen. Umkrystallisieren aus Benzin ergab farblose kleine Prismen vom Schmelzp. 55°.

0,7270 g verbrauchten 28,2 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$	Gef.
Molgew.	258,1	257,8

o,o,p-Triallylphenol (XIV).

Erhitzt man die vorige Säure, so wird sie, indem auch das dritte Allyl in den Kern tritt und die Carboxylgruppe verdrängt, glatt in Kohlendioxyd und Triallylphenol gespalten:



Die Kohlensäureentwicklung beginnt schon um 100° und verläuft bei allmählich gesteigerter Temperatur quantitativ: aus 10 g Säure wurden 910 ccm CO_2 (15°, 764 mm) erhalten entsprechend 1,68 g statt der berechneten 1,70 g. Das rückständige Öl versiedete unter 10 mm Druck so gut wie vollständig bei 152—153°; alsdann analysiert erwies es sich als reines Triallylphenol

0,1667 g gaben 0,5131 CO_2 und 0,1257 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$	Gef.
C	84,06	83,94
H	8,47	8,44

Das *o,o,p-Triallylphenol* ist ein fast farbloses Öl von schwachem, nicht besonders angenehmem, schwer zu beschreibendem Geruch. Siedep. 293—295° (764 mm); $D_{15} = 0,978$. Die Eisenchloridfärbung (in Alkohol) ist schwach, schmutzig olive. In kalter Natronlauge löst es sich ziemlich klar auf, scheidet sich aber beim Erwärmen größtenteils wieder ab. Mit starker Natronlauge (30 prozentig) fällt gleich ein krystallinisches Salz aus. — Das durch Erwärmen mit Phenylisocyanat leicht zu erhaltende *Phenylcarbaminat* krystallisiert aus Benzin in weißen Nadeln und schmilzt bei 97°.

Dasselbe Triallylphenol wird auch bei der Allylierung von 4-Oxybenzoesäure und 4-Oxybenzaldehyd als Endprodukt erhalten.

Zum Schluß seien die Zersetzungen der Allyläthersalicylsäuren durch Hitze nochmals übersichtlich zusammengefaßt:

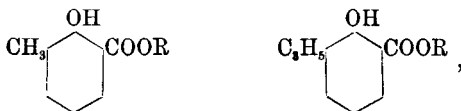
1. *Allyläther-salicylsäure*: beim Erhitzen (falls die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird) Umlagerung ohne CO_2 -Abspaltung in Allylsalicylsäure.

2. *Allyläther-allylsalicylsäure*: zu etwa $\frac{1}{3}$ Umlagerung in Diallylsalicylsäure, zu etwa $\frac{2}{3}$ Carboxylverdrängung unter Bildung von Diallylphenol.

3. *Allyläther-diallylsalicylsäure*: ganz ausschließlich Carboxylverdrängung unter Bildung von Triallylphenol.

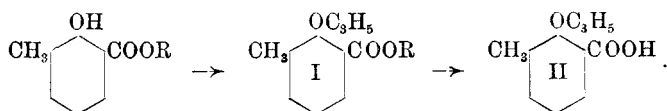
II. *o*-Kresotinsäure (2-Oxy-3-methylbenzoesäure).

Da der *o*-Kresotinsäureester hinsichtlich der Stellung seiner Substituenten dem Allylsalicylsäureester entspricht,

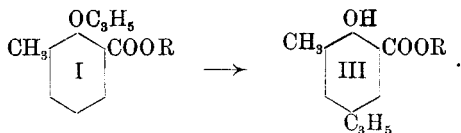


war zu erwarten, daß die Verhältnisse sich hier ähnlich gestalten würden wie bei der *zweiten* Allylierung des Salicylsäureesters. Wie aus dem Folgenden ersichtlich, trifft dies auch zu.

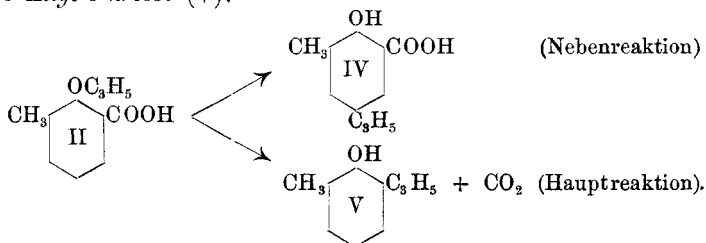
Zunächst kommt man zum *Allylther-o-kresotinsäure-ester* (I), der sich leicht zu der freien *Allylther-o-kresotinsäure* (II) verseifen läßt:



Der *Ester* (I) lagert sich beim Erhitzen unter Wanderung des Allyls nach Para in *5-Allyl-o-kresotinsäureester* (III) um:



Bei der *freien Säure* (II) dagegen tritt, ganz den früheren Erfahrungen entsprechend, die Paraallylierung, d. h. die Umlagerung zu *5-Allyl-o-kresotinsäure* (IV), stark zurück gegen die Orthoallylierung, d. h. gegen die unter Verdrängung des Carboxyls erfolgende Bildung von *o-Allyl-o-kresol* (V):



Die hier nur als Nebenprodukt entstehende 5-Allyl-o-kresotinsäure (IV) kann natürlich viel leichter durch Verseifung ihres Esters (III) erhalten werden.

o-Kresotinsäuremethylester.

Die in ziemlich reinem Zustande (Schmelzp. 163°) von Merck bezogene Säure erwies sich als schwer esterifizierbar. Die Fischersche Methode gab ein unbefriedigendes Resultat. Ein besseres wurde erhalten, als wir in eine Lösung von 200 g Säure in 400 g Methyl-

alkohol Salzsäuregas ohne Kühlung bis zur Sättigung einleiteten, eine Stunde unter Rückfluß kochten, aus dem Wasserbad abdestillierten und mit dem Rückstand nach Zufügen von neuen 200 g Methylalkohol die ganze Behandlung wiederholten. Nach Waschen mit Wasser und Sodalösung und Trocknen über Chlorcalcium ergaben sich 128 g Methylester vom Siedepunkt 237—240°.

Noch besser und bequemer fanden wir die Anwendung der Ullmannschen Methode, Esterifizierung in sodaalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat. Der so dargestellte Methylester siedete ganz scharf bei 239°.

Allyläther-o-kresotinsäuremethylester (2-Allyloxy-3-methylbenzoesäuremethylester, I).

Wegen zu schwacher Acidität des Kresotinsäureesters konnte dessen Allylierung nicht mittelst Kaliumcarbonat, sondern mußte mittelst methylalkoholischen Natriummethylats vorgenommen werden. Nach Zufügen von Allylbromid wurde so lange (2 Stunden) gekocht, bis neutrale Reaktion eingetreten war. Nach Waschen mit Alkali und Wasser wurde der entstandene Ester nur roh herausdestilliert: Siedepunkt 130—140° bei 10 mm, Menge ungefähr gleich der des Ausgangsesters. Daß von letzterem noch etwas beigemischt war, ging aus der allerdings schwachen Färbung hervor, die das Produkt noch mit Eisenchlorid gab.

Allyläther-o-kresotinsäure (2-Allyloxy-3-methylbenzoesäure; II).

Die Säure fällt nach dem Verseifen des Esters beim Ansäuern ölig aus, erstarrt aber bald und läßt sich nach dem Trocknen gut aus Benzin umkrystallisieren. Kurze Nadeln vom Schmelzp. 59°. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, nach dem Erhitzen für sich auf höhere Temperatur dagegen eine sehr starke tiefblaue.

0,2156 g gaben 0,5402 CO₂ und 0,1214 H₂O.

0,3495 g verbrauchten 18,2 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.
C	68,71	68,33
H	6,30	6,30
Molgew.	192,1	192,0

5-Allyl-o-kresotinsäuremethylester (2-Oxy-3-methyl-5-allylbenzoessäuremethylester, III) und zugehörige Säure (IV).

Als 110 g des Allylätheresters (I) unter gewöhnlichem Druck erhitzt wurden, trat starkes, auch nach Wegnahme der Flamme sich fortsetzendes Aufsieden ein. Das Produkt ging zur Hauptsache (84 g) bei 275—290° über, der Rest blieb als braunes Harz zurück. Das Destillat gab mit Eisenchlorid tiefdunkle Blauviolett-färbung; in Natronlauge war es nur sehr wenig löslich.

Ohne uns mit der Reinigung des Esters weiter aufzuhalten, haben wir ihn durch kurzes Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge gleich verseift. Die Säure mußte, bis sie konstanten Schmelzpunkt zeigte, mehrmals aus heißer 50 prozentiger Essigsäure und schließlich aus Benzol-Benzin umkrystallisiert werden. So wurden farblose Nadeln erhalten, die bei 129° schmolzen und mit Eisenchlorid dieselbe Blauviolettfärbung gaben wie der Ester.

0,2224 g gaben 0,5580 CO_2 und 0,1218 H_2O .

0,3637 g verbrauchten 19,0 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$	Gef.
C	68,71	68,43
H	6,30	6,13
Molgew.	192,1	191,4

*Spaltung der Allyläther-o-kresotinsäure durch Erhitzen:
o-Allyl-o-kresol (V).*

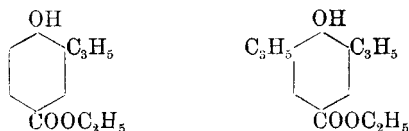
Beim Erhitzen von 10 g der Säure begann Kohlen-säureabspaltung schon von 100° ab und wurde bei Steige-rung der Temperatur bald sehr heftig. Nachdem sie aufgehört, wurde rasch destilliert, wobei ziemlich alles zwischen 229 und 260° übergang. Das Destillat, in welchem sich Festes abgeschieden hatte, gab an Soda-

lösung 1—2 g einer Säure ab, die sich nach dem Umkrystallisieren durch ihren Schmelzpt. 127—129° sowie durch die intensive Blaufärbung, die sie mit Eisenchlorid gab, als identisch mit der im vorigen beschriebenen *2-Oxy-3-methyl-5-allylbenzoesäure* erwies.

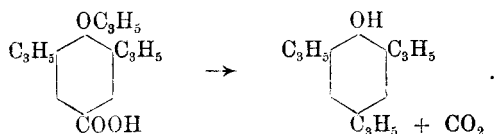
Das ungelöst gebliebene farblose Öl (Hauptprodukt, 5 g) versiedete nach dem Trocknen vollständig bei 231—233°, war also identisch mit dem früher durch Umlagerung des *o*-Kresolallyläthers erhaltenen *Allyl-o-kresol*.

III. 4-Oxybenzoesäure.

Wie beim Salicylsäureester, so können auch beim 4-Oxybenzoesäureester drei Allyle nacheinander vom Sauerstoff her in den Kern übergeführt werden. Das erste tritt in die eine, das zweite in die andere Orthostellung ein:

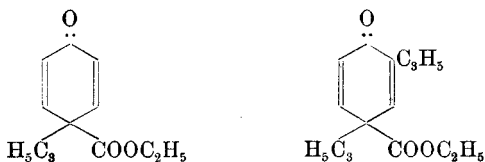


Das dritte kann auf dem Wege der Carboxylverdrängung in die Parastellung gebracht werden:



Alle drei Umlagerungen verlaufen völlig glatt, die Ausbeuten sind nahezu theoretisch.

Durch den Eintritt des Allyls in den Kern wird die Phenolacidität des 4-Oxybenzoesäureesters entfernt nicht in dem Maße abgeschwächt wie es beim Salicylsäureester der Fall ist. Sowohl der Mono- wie der Diallyl-4-oxybenzoesäureester sind in Alkalien leicht löslich. Damit ist die Möglichkeit, daß statt der obigen Ester die chinoiden Derivate



vorlügen, von vornherein ausgeschlossen, denn Ester von dieser Formel könnten in Alkalien nicht löslich sein.

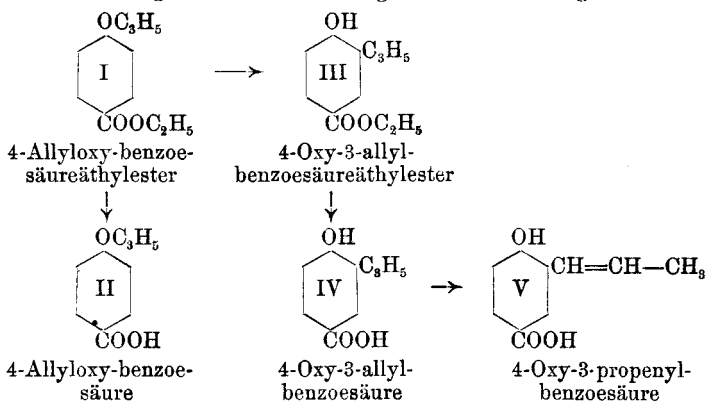
Die Allylderivate des 4-Oxybenzoesäureesters geben mit Eisenchlorid keine Färbung, so wenig wie der letztere selbst.

Die Siedepunktverhältnisse sind im vorliegenden Falle wieder normal; die C-Allylderivate sieden höher als die O-Allylderivate:

	O-Allylderivat	C-Allylderivat
4-Oxybenzoesäureester	156° (10 mm)	188° (10 mm)
3-Allyl-4-oxybenzoesäureester	176° (9 mm)	190° (9 mm)

a) *Monoallylierung.*

Die folgenden Verbindungen wurden dargestellt:



Allylther-4-oxybenzoesäureäthylester (4-Allyloxy-benzoesäureäthylester, I).

Die Angaben von Scichilone¹⁾ über diesen Ester und die entsprechende freie Säure sind in keiner Weise

¹⁾ Gazz. chim. ital. **12**, 449 (1882); Jahresber. 1882, 911. Auch die Angaben über die Allylierung des 3-Oxybenzoesäureäthylesters konnten in keiner Hinsicht bestätigt werden.

zutreffend. Der Ester ist nicht ein fester Körper vom Schmelzp. 109° , sondern ein Öl, das erst unter 0° erstarrt; die Säure schmilzt nicht bei 123° , sondern bei 162° . Da die Angaben auch nicht zu den Umlagerungsprodukten stimmen, so ist schwer zu sagen, was Scichione eigentlich unter Händen gehabt hat.

Zur Darstellung des Esters wurden 250 g 4-Oxybenzoesäureäthylester mit 210 g Kaliumcarbonat, 185 g Allylbromid und 300 g Aceton 6 Stunden lang gekocht. Bei der Aufarbeitung ging in die alkalischen Waschlauge fast nichts ein, der Ester hatte sich also vollständig umgesetzt. Durch Destillation im Vakuum (10 mm) wurden 296 g (95 Proz. der Theorie) von reinem, konstant bei 156° siedenden Allylätherester erhalten. Derselbe ist ein farb- und geruchloses Öl, das in Kältemischung vollständig zu einer nadelig-krystallinischen Masse erstarrt und um -5° wieder schmilzt.

Allyläther-4-oxybenzoesäure (4-Allyloxy-benzoesäure, II).

Der Ester wurde mit der gleichen Gewichtsmenge starken methylalkoholischen Kalis (30 prozentig) einige Zeit gekocht und löste sich danach klar in Wasser auf. Die ausgefällte Säure wurde durch Umlösen aus heißem verdünnten Alkohol in farblosen Blättchen und dünnen Täfelchen vom Schmelzp. 162° erhalten. Schön krystallisiert sie auch aus heißem Benzol.

0,1571 g lieferten 0,3891 CO_2 und 0,0799 H_2O .

0,6292 g verbrauchten 35,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	Gef.
C	67,39	67,55
H	5,66	5,69
Molgew.	178,1	177,8

4-Oxy-3-allylbenzoesäureäthylester, III.

296 g des 4-Allyloxy-benzoesäureesters wurden im Ölbad eine halbe Stunde auf $220-250^{\circ}$ erhitzt. Freiwilliges Aufkochen trat nicht ein. Daß gleichwohl vollständige Umwandlung erfolgt war, ergab sich aus der

Destillation, bei der unter 9 mm Druck fast alles um 185° überging; der Siedepunkt hatte sich also gegen den des ursprünglichen Esters um etwa 30° erhöht. Das nach dem Destillieren gleich festgewordene Produkt wurde mit Petroläther verrieben, abgesaugt und gut ausgewaschen. Erhaltene Menge 276 g = 93 Proz. der Theorie.

Der Ester schmilzt bei 78° ; er löst sich leicht und klar in Natronlauge und gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; gut umkrystallisierbar ist er aus heißem Benzin oder Schwefelkohlenstoff.

0,2282 g	gaben	0,5856 CO ₂	und	0,1408 H ₂ O.
0,2902 g	„	0,7436 CO ₂	„	0,1798 H ₂ O.
		Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ₃		Gef.
C		69,87		69,99 69,88
H		6,84		6,90 6,93

4-Oxy-3-allylbenzoesäure, IV.

20 g des vorigen Esters wurden in 100 ccm Doppelt-normalnatronlauge gelöst und eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Säure durch Ein gießen in verdünnte Schwefelsäure gefällt und durch Umlösen aus heißem Wasser gereinigt.

0,2010 g	gaben	0,4946 CO ₂	und	0,1044 H ₂ O.
0,1454 g	„	0,3578 CO ₂	„	0,0729 H ₂ O.
0,1942 g	verbrauchten	10,9 ccm	„ ₁₀ -Natronlauge. ¹⁾	
		Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₃		Gef.
C		67,39		67,11 67,11
H		5,66		5,81 5,61
Molgew.		178,1		178,2 —

Die Säure schmilzt bei 128° . In heißem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich und kommt beim Erkalten in kurzen Nadelchen und Prismen heraus. Von Alkohol, Äther, Aceton und Essigester wird sie leicht, von Chloro-

¹⁾ Phenolphthalein war als Indicator hier und in den folgenden Fällen nicht zu gebrauchen, weil das Phenolhydroxyl der Säure zu einem gewissen Betrage mittitriert wurde. Statt dessen wurde Methylrot oder Lackmus angewandt.

form und Benzol schwieriger gelöst. Aus heißem Benzol krystallisiert sie bei ruhigem Stehen in glasglänzenden dicken Täfelchen.

4-Oxy-3-propenylbenzoesäure, V.

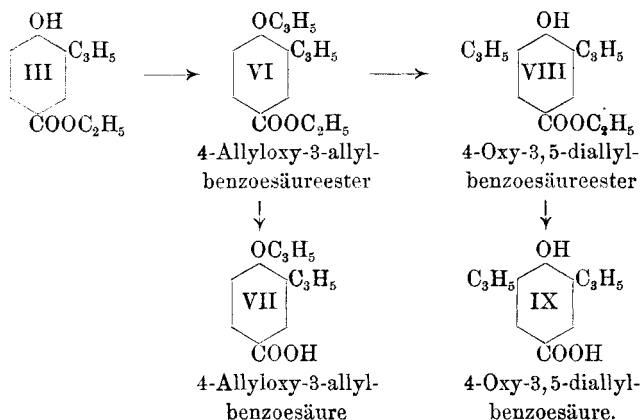
10 g der vorigen Säure wurden mit 20 g Ätzkali und 10 g Wasser eine Stunde auf 180° erhitzt. Die Schmelze löste man in Wasser, fällte die Säure aus und reinigte sie durch Lösen in wenig Essigester und Ausfällen mit Petroläther. Sie schmolz dann bei 169° und behielt diesen Schmelzpunkt auch nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei.

0,1504 gaben 0,3705 CO₂ und 0,0766 H₂O.

0,2543 g verbrauchten 14 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Gef.
C	67,39	67,18
H	5,66	5,69
Molgew.	178,1	181,6

b) *Diallylierung.*



4-Allyloxy-3-allylbenzoesäureäthylester (VI) und zugehörige Säure (VII).

103 g des Esters III, der Behandlung mit Kaliumcarbonat und Allylbromid unterzogen, lieferten 110 g des Esters VI vom Siedep. 176° (9 mm). Das ölige Destillat

gab bei probeweiser Behandlung mit Natronlauge an diese nichts ab; von C-Allylderivat war also bei der Destillationstemperatur noch nichts entstanden.

Die aus dem Ester durch Verseifung erhaltene Säure stellte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol kleine farblose Blättchen dar. Sie schmolz (vorher etwas sinternd) bei 140°.

0,1502 g gaben 0,3938 CO₂ und 0,0878 H₂O.

0,2447 g verbrauchten 11,2 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge

	Ber. für C ₁₃ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	71,52	71,50
H	6,47	6,54
Molgew.	218,1	218,1

4-Oxy-3,5-diallylbenzoesäureäthylester (VIII) und zugehörige Säure (IX).

Die Umlagerung des Esters VI in diesen Ester VIII erfolgt leicht und ohne Bildung von Nebenprodukten, wenn der erstere eine halbe Stunde im Ölbad auf 220° bis 230° erhitzt wird. Bei der Vakuumdestillation ging die ganze Menge, ohne nennenswerten Rückstand zu hinterlassen, bei 184—194° (9 mm) über. Das Destillat erstarrte sofort und wurde aus heißem Benzin umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 94°; leicht und vollständig in Natronlauge löslich.

0,2895 g gaben 0,7750 CO₂ und 0,1884 H₂O.

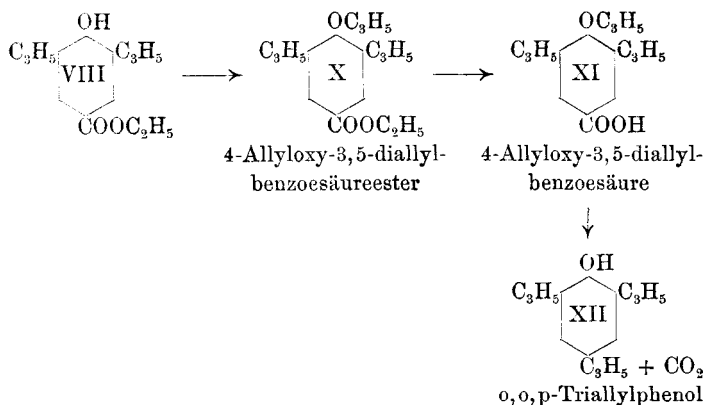
	Ber. für C ₁₅ H ₁₈ O ₃	Gef.
C	73,13	73,01
H	7,37	7,28

Zur Gewinnung der freien Säure wurde der Ester mit überschüssiger Doppelnormal-Natronlauge 1 Stunde lang gekocht. Die ausgefällte Säure ließ sich gut aus heißer verdünnter Essigsäure (50prozentiger) umkrystallisieren und schoß beim Erkalten in langen farblosen Nadeln an. Sie schmilzt bei 108°.

0,1577 g gaben 0,4128 CO₂ und 0,0891 H₂O.

0,3133 g verbrauchten 14,3 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$	Gef.
C	71,52	71,39
H	6,47	6,32
Mol.-Gew.	218,1	219,1

c) *Triallylierung.*

4-Allyloxy-3,5-diallylbenzoesäureäthylester (X) und zugehörige Säure (XI).

Aus 25 g des Esters VIII resultierten bei der Behandlung mit Kaliumcarbonat und Allylbromid 27 g von dem Ester X als farb- und geruchloses, ganz schwach gelbstichiges Öl. Im Vakuum ließ sich der Ester noch unzersetzt destillieren und siedete unter 10 mm Druck bei 190° . Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck trat plötzliche Umwandlung in ein braunes Harz ein.

Die Verseifung erfolgt leicht bei kurzem Erwärmen mit methylalkoholischem Natron. Die Säure (XI) kristallisiert aus heißem verdünnten Methylalkohol oder 50 prozentiger Essigsäure in Nadeln, aus Benzin in kompakteren Krystallen. In den gewöhnlichen organischen Solvenzien ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei 97° .

0,7182 g verbrauchten 27,8 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

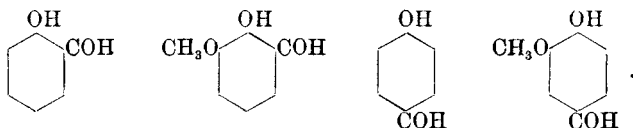
	Ber. für $C_{16}H_{18}O_3$	Gef.
Molgew.	258,1	258,3

Umwandlung der 4-Allyloxy-3,5-diallylbenzoesäure in o,o,p-Triallylphenol.

Diese Reaktion stellt mit ihrem absolut quantitativen Verlauf ein besonders schönes Beispiel der Carboxylverdrängung dar. Beim Erhitzen von 10 g der Säure begann die Kohlensäureabspaltung von etwa 150° ab. Langsam wurde weiter erhitzt bis 300°, wo gleichmäßiges Sieden eintrat. Die Menge der entwickelten Kohlensäure betrug 1,68 g entsprechend 99 Proz. der Theorie. Bei nachheriger Vakuumdestillation (9 mm) ging alles bei 152° über. Das ölige Destillat hatte die Dichte 0,978 (15°). Das daraus dargestellte Phenylcarbaminat (Nadeln aus Benzin) schmolz bei 97°. Es lag also reines *Triallylphenol*¹⁾ vor.

Vierter Abschnitt: Die Allylumlagerung bei den Phenolaldehyden.

Vier solcher Aldehyde wurden untersucht: zwei 2-Oxyaldehyde, *Salicylaldehyd* und das sogenannte *Orthovanillin*, und zwei 4-Oxyaldehyde, *4-Oxybenzaldehyd* und das *gewöhnliche Vanillin*:

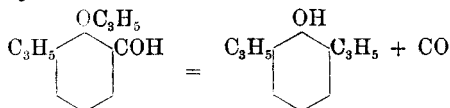


Bei allen tritt die Wanderung des Allyls vom Sauerstoff in den Kern mit großer Leichtigkeit ein; *Salicylaldehydallyläther* z. B. ist nach kurzem Kochen quantitativ in *C-Allylsalicylaldehyd* verwandelt. Der Vorgang läßt sich wiederholen, indem man nach erfolgter Umlagerung aufs neue am Sauerstoff allyliert und durch Erhitzen abermals umlagert. Beim *4-Oxybenzaldehyd*

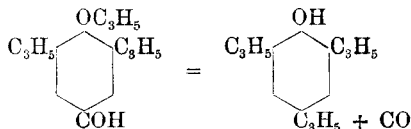
¹⁾ Analyse und nähere Beschreibung dieses *Triallylphenols* siehe unter *Salicylsäure*.

konnten auf diese Weise drei Allyle¹⁾, eins nach dem anderen, in den Kern hinübergetrieben werden.

Besonders interessant gestalten sich die Verhältnisse, wenn an dem Platze (Ortho oder Para zu OH), den das Allyl besetzen möchte, der Aldehydrest (Formyl, COH) steht. In Form von Kohlenoxyd²⁾ wird er verdrängt und seine Stelle vom Allyl eingenommen. Als Beispiel hierfür diene die zweite Umlagerung beim Salicylaldehyd



und die dritte beim 4-Oxybenzaldehyd



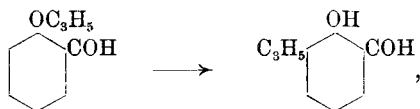
Die Abspaltung des Aldehydrestes aus Oxyaldehyden als CO kann gewissermaßen als eine Umkehrung der Gattermannschen Synthesen von Oxyaldehyden aus Kohlenoxyd und Phenolen betrachtet werden.

Bezüglich des Ortes, an den das Allyl wandert, hat sich folgendes ergeben. Entschieden bevorzugt wird auch hier die Orthostellung³⁾, und zwar in erster Linie die *freie* (d. h. nicht von COH besetzte) Orthostellung. In diese, falls sie vorhanden, tritt das Allyl (vom Sauerstoff her) immer zunächst ein. Salicylaldehyd, mit *einer* solchen Stellung, allyliert sich daher zunächst zu 3-Allylsalicylaldehyd:

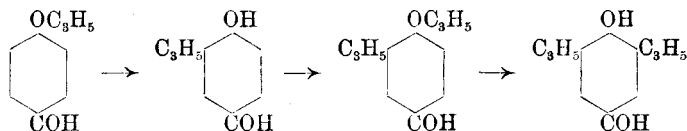
¹⁾ Das dritte unter Verdrängung der Aldehydgruppe; vgl. darüber im folgenden.

²⁾ Über Abspaltung von Kohlenoxyd aus aromatischen Oxyaldehyden beim Erhitzen mit Schwefelsäure vgl. Bistrzycki und Fellmann, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 772 (1910).

³⁾ Ortho und Para immer in Bezug auf OH bzw. OC₃H₅ gemeint, während bei der Zahlenbezeichnung wie üblich von COH als 1 ausgegangen ist.

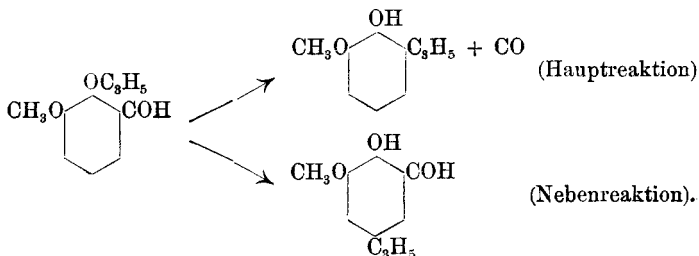


4-Oxybenzaldehyd, mit *zwei* freien Orthostellungen, gibt schrittweise 3-Allyl- und 3,5-Diallyl-4-oxybenzaldehyd:

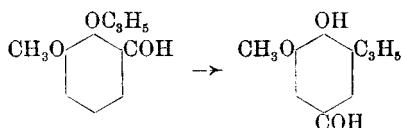


Verdrängung des Formyls findet in beiden Fällen erst bei der weiteren Allylierung statt.

In zweiter Linie kommt die *mit Formyl besetzte* Orthostellung in Betracht, diese noch mehr als selbst die *freie* Parastellung. Doch grenzen sich hier die Umlagerungen nicht ganz scharf voneinander ab. Hat man einen Oxyaldehyd mit COH in Ortho und mit freiem Para (Allylsalicylaldehyd, Orthovanillin), so wendet sich das Allyl zwar *hauptsächlich*, unter Verdrängung des Formyls, nach Ortho; zugleich aber tritt, unter Verbleiben des Formyls, *ein kleinerer Teil* nach Para über:



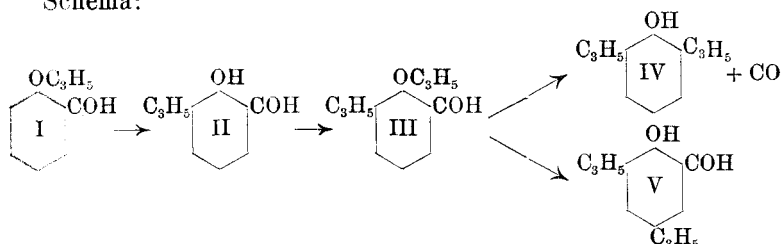
In dem hier angeführten Falle, beim Orthovanillinallylther, läßt sich sogar noch eine *dritte* Verschiebung beobachten, darin bestehend, daß das Formyl, um den Orthoplatz für das Allyl frei zu machen, von Ortho nach Para hinübergedrängt wird, so daß aus dem Derivat des Orthovanillins ein solches des gewöhnlichen Vanillins entsteht:



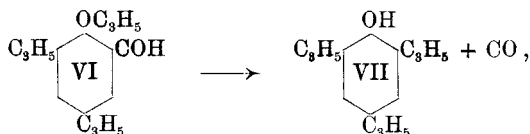
Ausschließlicher Übergang des Allyls nach Para erfolgt nur dann, und zwar ziemlich leicht, wenn *beide* Orthostellungen durch nicht verdrängbare Gruppen besetzt sind. Dabei ist es ohne wesentlichen Belang, ob die Parastellung frei ist oder ob sie die Aldehydgruppe enthält; wenn letztere vorhanden, wird sie auch aus diesem Platz mit Leichtigkeit als Kohlenoxyd verdrängt.

I. Salicylaldehyd.

Die Allylierung vollzieht sich nach folgendem Schema:



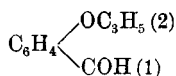
In Worten: *Salicylaldehydallyläther* (I) lagert sich beim Kochen glatt und ausschließlich in *3-Allylsalicylaldehyd* (II) um. Der aus letzterem durch erneute Allylierung dargestellte Allyläther (III) verändert sich beim Erhitzen nach zwei verschiedenen Richtungen hin. Zur Hauptsache (etwa $\frac{3}{4}$) geht er unter Kohlenoxydabspaltung in *o,o-Diallylphenol* (IV) über, zum Rest (etwa $\frac{1}{4}$) ohne Abspaltung von Kohlenoxyd in *3,5-Diallylsalicylaldehyd* (V). — Die nochmalige Allylierung des letzteren, die unter abermaliger Verdrängung des Formyls zu *o,o,p-Triallylphenol* führen müßte,



wurde unterlassen, da das Triallylphenol leichter auf andere Weise (von der Salicylsäure und vom 4-Oxybenzaldehyd aus) zu beschaffen ist.

a) *Monoallylierung.*

1. *Salicylaldehydallylther (2-Allyloxy-benzaldehyd),*



wurde durch vierstündiges Kochen von Salicylaldehyd¹⁾ (122 g) mit absolutem Alkohol²⁾ (160 g), Kaliumcarbonat (140 g) und Allylbromid (121 g) in fast der berechneten Menge erhalten. Dieses günstige Resultat ist um so mehr zu beachten, als die Alkylierung des Salicylaldehyds nach der alten Methode (mit Alkyljodiden und Kali) recht unbefriedigende Ausbeuten liefert.³⁾ — Der Allylther ist ein farbloses, angenehm und charakteristisch riechendes Öl, das unter 10 mm Druck bei 130° siedet und zwar

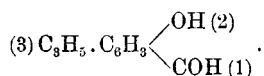
¹⁾ Reiner Salicylaldehyd kann aus dem billigen technischen Produkt, dessen Preis nur etwa ein Zehntel von dem des reinen Präparats beträgt, leicht folgendermaßen erhalten werden: In einen starken Überschuß von heißgesättigter und dann auf Lauwärme erkalteten gelassener Kupferacetatlösung trägt man den Aldehyd ein, schüttelt gut durch, läßt einige Stunden in Eis stehen, saugt den abgeschiedenen Kupfer-Salicylaldehyd ab, wäscht ihn gründlich mit Alkohol und zuletzt mit Äther aus und zerlegt ihn mit verdünnter (10 prozentiger) Schwefelsäure. Der mit Äther aufgenommene Aldehyd wird über entwässertem Glaubersalz getrocknet und destilliert, wobei er innerhalb eines Grades übergeht. Ausbeute bei einigermaßen gutem Rohprodukt etwa 80 Proz.

²⁾ Die Anwendung von Aceton als Verdünnungsmittel ist hier und in allen folgenden Fällen nicht angängig, da dasselbe sich zum Teil mit den Aldehyden kondensiert.

³⁾ Vergleiche z. B. Löw [Wiener Monatsh. 12, 395 (1891)] und Bistrzycki [Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3087 (1901)], die bei der Äthylierung des Salicylaldehyds kaum die Hälfte an Äthylther erhalten konnten. Augenscheinlich wird der entstehende Alkoxybenzaldehyd durch das vorhandene Kali zum Teil in Säure und Alkohol zerlegt. — Gute Resultate erhielt dagegen Irvine [Journ. chem. Soc. 79, 669 (1901)] bei der Methylierung des Salicylaldehyds mit Methyljodid und Silberoxyd.

völlig unverändert, während es sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck vollständig in das C-Allylderivat umlagert. Sein spez. Gewicht bei 15° ist 1,094. Mit Natriumbisulfit geschüttelt erstarrt es rasch zu einer festen Masse.

2. *3-Allylsalicylaldehyd (2-Oxy-3-allylbenzaldehyd)*,



Beim Erhitzen des Allyläthers über freier Flamme tritt, ohne daß die Flüssigkeit sich merklich färbt, um 220—230° ein lebhaftes, von selbst weitergehendes Aufkochen ein, nach dessen Ablauf der Allyläther zum größten Teil schon in das C-Allylderivat verwandelt ist. Zur Vervollständigung der Umlagerung läßt man noch einige Zeit sieden und destilliert dann ab, wobei das meiste bei 242—244°, ein kleiner Rest bis 250° übergeht. Im Kolben bleibt fast nichts zurück. Das Destillat ist, wie seine völlige Löslichkeit in Alkali zeigt, schon nahezu reiner Allylsalicylaldehyd, den man für die weiteren Umsetzungen direkt verwenden kann.¹⁾ — Für die Analyse und zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften wurde ein Teil noch über das Kupfersalz gereinigt. Aus 50 g des mit der vierfachen Menge Alkohol verdünnten Rohaldehyds resultierten beim Schütteln mit 500 g heißer Kupferacetatlösung (kalt gesättigt) 40 g des schön krystallinischen Salzes, das nach dem Absaugen und Auswaschen (erst mit Wasser und dann mit

¹⁾ Vorausgesetzt, daß der angewandte Allyläther rein, d. h. aus reinem Salicylaldehyd dargestellt war. Man kann indessen auch so verfahren, daß man sich aus dem rohen, nicht über das Kupfersalz gereinigten Salicylaldehyd einen mehr oder weniger unreinen Allyläther bereitet, diesen umlagert und dann die *ganze* Menge des Allylsalicylaldehyds der im folgenden beschriebenen Reinigung durch das Kupfersalz unterzieht. Alle aus dem unreinen Ausgangsprodukt übernommenen Beimengungen werden dadurch beseitigt.

Alkohol) durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wurde. Der zurückgewonnene Aldehyd siedete nunmehr innerhalb eines halben Grades und erwies sich bei der Analyse als völlig rein.

0,1507 g gaben 0,4072 CO₂ und 0,0820 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀ O ₂	Gef.
C	74,04	73,70
H	6,22	6,10

3-Allylsalicylaldehyd ist ein fast farbloses Öl von starkem, süßlich-gewürzhaftem Geruch, der ganz verschieden ist von dem unangenehm phenolartigen des Salicylaldehyds. Die Dichte ist 1,098 bei 15°, hat sich also gegen die des Allylätherderivats (1,094) nur sehr wenig erhöht. Unter gewöhnlichem Druck (755 mm) siedet der Aldehyd unzersetzt bei 245,5—246°. Der Vergleich des Vakuumsiedepunktes (111° bei 11 mm) mit demjenigen des Salicylaldehydallyläthers (130° bei 10 mm) zeigt, daß bei der Isomerisierung der Siedepunkt nicht gestiegen, sondern beträchtlich gefallen ist, wie dies die Erfahrungen beim Salicylsäureester und o-Nitrophenol erwarten ließen.

Verdünnte Natronlauge löst leicht mit hellgelber Farbe; nicht unbeträchtlich löst auch Natriumcarbonat. Die im ersten Augenblick klare hellgelbe Lösung in Ammoniak trübt sich sehr rasch und scheidet ein Öl, wohl das Imid, C₆H₃(C₃H₅)(OH).CH:NH, ab. Eisenchlorid färbt dunkel blauviolett (in Alkohol). Essigsäures Semicarbazid erzeugt sofort einen Niederschlag. Mit Natriumbisulfit scheint sich der Aldehyd nicht zu verbinden (Unterschied von dem Allylätherderivat).

Das *Kupfersalz*, Cu(C₁₀H₉O₂)₂, bei der vorhin erwähnten Darstellung als lockere krystallinische Masse ausfallend, ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leichter löslich und krystallisiert daraus wie auch aus heißem Tetrachlorkohlenstoff in hübschen bräunlich olivefarbenen Nadeln vom Schmelzp. 181°. Von Chloroform wird es

schon in der Kälte leicht mit dunkel olivegrüner Farbe gelöst.

0,1815 g gaben 0,4127 CO₂ und 0,0762 H₂O.

	Ber. für C ₃₀ H ₁₈ O ₄ Cu	Gef.
C	62,22	62,01
H	4,71	4,70

Recht charakteristisch ist auch das *Ferrisalz*, Fe-(C₁₀H₉O₂)₃, zu dessen Darstellung man den Aldehyd (3 Mol.) nebst wasserfreiem Eisenchlorid (1 Mol.) in Alkohol löst und konz. wäßriges Kaliumacetat (3 Mol.) zugibt.¹⁾ Durch letzteres färbt sich die vordem dunkelviolette Lösung blutrot und scheidet allmählich schwarze, glitzernde Kryställchen ab, die man absaugt und mit verdünntem Alkohol und schließlich mit Wasser auswäscht.

0,1772 g gaben 0,4315 CO₂ und 0,0797 H₂O.

	Ber. für C ₃₀ H ₂₇ O ₆ Fe	Gef.
C	66,78	66,41
H	5,05	5,03

Das Salz schmilzt bei 110—111°. In Alkohol löst es sich mit dunkelroter Farbe, die durch vorsichtiges Zufügen von Salzsäure erst rotviolett, dann blauviolett wird infolge des Übergangs von (C₁₀H₉O₂)₃Fe in die chlorhaltigen Salze (C₁₀H₉O₂)₂FeCl und (C₁₀H₉O₂)FeCl₂. Letztere sind es, die die Violett färbung beim Zusatz von Eisenchlorid zu *freiem* Allylsalicylaldehyd bedingen (entsprechend natürlich auch bei Salicylaldehyd). Die Verhältnisse sind also ganz ähnlich denen, wie sie Claisen²⁾ bei den Ferrisalzen der Oxymethylenverbindungen fand.

Mit Benzoldiazoniumchlorid kuppelt der Aldehyd in alkalischer Lösung leicht zu dem *Benzolazoderivat*, C₆H₅.N₂.C₆H₂(C₃H₅)(OH).COH, das beim Ansäuern als allmählich erstarrendes Öl ausfällt. Durch Umkrystallisieren

¹⁾ In derselben Weise kann auch das Ferrisalz des Salicylaldehyds erhalten werden, das aber weniger gut krystallisiert.

²⁾ Claisen, diese Annalen 281, 343 (1894). Zu den Färbungen der Phenole durch Eisensalze vgl. auch Weinland und Binder, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 148, 1113, 2498 (1912).

aus heißem Petroläther wird es in kurzen feinen Prismen oder warzig vereinigten Nadelchen von gelber Farbe und dem Schmelzp. 71° erhalten.

0,1574 g gaben 14,0 ccm Stickgas bei 15° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$	Gef.
N	10,53	10,60

Allylsalicylaldoxim, $C_3H_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:NOH$. — 16,2 g des Aldehyds wurden in 110 ccm Doppeltnormalnatronlauge gelöst und nach Zugabe von 7,7 g Hydroxylaminchlorhydrat eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Auf Zusatz von Essigsäure unter Kühlung schied sich das Oxim als bald fest werdendes Öl in der berechneten Menge ab.¹⁾ Umlösen aus heißem Benzin ergab farblose, anscheinend reguläre Krystalle vom Schmelzp. 79° . Eisenchlorid (in Alkohol) färbt tief dunkelblau. Kochen mit Mineralsäure liefert den Aldehyd zurück.

0,1544 g gaben 0,3805 CO_2 und 0,0866 H_2O .

0,1733 g „ 11,7 ccm Stickgas bei 17° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$	Gef.
C	67,76	67,21
H	6,26	6,28
N	7,91	7,83

Das Oxim war dargestellt worden in der Erwartung, daß es sich zu dem isomeren Säureamid, $C_3H_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ würde umlagern lassen. Erwies sich dieses als identisch mit dem früher beschriebenen Allylsalicylsäureamid, so war damit auch für den Allylsalicylaldehyd die Orthostellung des Allyls (zum OH) nachgewiesen. Beim Salicylaldoxim selbst kann nach Claisen und Stock²⁾ die entsprechende Umwandlung mittelst Acetylchlorid bewirkt werden. Hier, beim Allylderivat, verläuft die Reaktion aber anders. Mit Acetylchlorid (der doppelten

¹⁾ Nach demselben Verfahren kann auch Salicylaldoxim mit quantitativer Ausbeute erhalten werden.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 138 (1891). Vgl. auch Beckmann, ebenda **26**, 2622 (1893).

Menge) übergossen löst sich das Oxim für einen Augenblick klar auf, scheidet dann aber gleich einen krystallinischen Niederschlag ab, der etwa der Hälfte des angewandten Materials entspricht. Nach Zumischen von Petroläther wurde abgesaugt. Die Substanz erwies sich als chlorhaltig, gab aber nach längerem Verweilen im Vakuum über Natronkalk und Umkrystallisieren aus heißem Benzin das ursprüngliche (chlorfreie) Oxim vom Schmelzp. 79° zurück. Sie ist also nichts anderes als ein *Chlorhydrat* des *Oxims*, dessen lose gebundene Salzsäure der gleichzeitig stattgehabten Acetylierung eines anderen Teils des Oxims entstammt. — Dieses *Acetyl-derivat*, $C_3H_5 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N.O.CO.CH_3$, ist in der abgesaugten Mutterlauge (Acetylchlorid + Petroläther) enthalten.¹⁾ Läßt man dieselbe im Vakuum verdunsten, so bleiben schöne glasklare Krystalle zurück, große rechtwinklige Tafeln und dicke Prismen, die nach Umkrystallisieren aus heißem Benzin bei 58° schmelzen.

0,1633 g gaben 0,3911 CO_2 und 0,0861 H_2O .

0,1687 g „ 9,2 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.

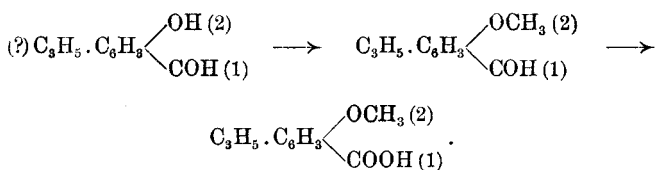
	Ber. für $C_{12}H_{13}NO_3$	Gef.
C	65,72	65,33
H	5,98	5,90
N	6,39	6,32

Auch dieses Acetylderivat gibt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. In verdünnter Natronlauge löst es sich nach einigem Schütteln klar auf unter Rückbildung des ursprünglichen Oxims. Über den Schmelzpunkt erhitzt kocht es stürmisch auf und spaltet Essigsäure ab, dabei wohl in Allylsalicylonitril übergehend.

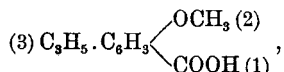
Konstitution des Allylsalicylaldehyds. — Nachdem der Versuch, den Aldehyd mittelst des Oxims zur Allyl-

¹⁾ Das Absaugen und Abdunsten der Mutterlauge muß sofort, gleich nach der Ausscheidung des Oximchlorhydrats, geschehen. Bei einem Produkt, das über Nacht gestanden hatte, war die Ausscheidung wieder verschwunden und nach dem Abdunsten blieb nur ein dickes Öl zurück, das auf keine Weise zum Krystallisieren zu bringen war.

salicylsäure in Beziehung zu bringen, fehlgeschlagen war, nachdem ferner mehrere Versuche, den Aldehyd direkt zu Allylsalicylsäure zu oxydieren, kein Resultat ergeben hatten, konnte der Nachweis für die Zusammengehörigkeit beider Verbindungen schließlich auf folgende Weise erbracht werden. Der Aldehyd wurde am Phenolhydroxyl methyliert und das so gewonnene Methylderivat zur entsprechenden Säure oxydiert:



Die letztere erwies sich als identisch mit der früher beschriebenen methylierten Allylsalicylsäure,



womit also nachgewiesen ist, daß auch der Aldehyd das Allyl in Ortho (zum OH) enthält.

Der *methylierte Allylsalicylaldehyd* (*2-Methoxy-3-allylbenzaldehyd*), nach dem Carbonatverfahren leicht erhältlich, ist ein farbloses, schwachriechendes Öl vom Siedepunkt (9 mm) 128°.

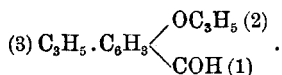
Die Oxydation zur Säure erfolgt am glattesten, wenn man dem in verdünnter Natronlauge mittelst eines Rührers feinverteilten Aldehyd nach und nach, im Laufe einiger Stunden, einen reichlichen Überschuß von Wasserstoffsperoxyd zufügt. Die Ausbeute ist sehr gut. Die aus Benzin umkrystallisierte *2-Methoxy-3-allylbenzoesäure* schmolz für sich bei 55°, in Mischung mit der auf dem anderen Wege erhaltenen Säure (Schmelzp. 53°) bei 54°. Die Titration ergab das geforderte Molekulargewicht:

0,3900 g verbrauchten 20,3 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_2$	Gef.
Molgew. 192,1	192,1

b) *Diallylierung.*¹⁾

1. *3-Allylsalicylaldehyddiallyläther* (2-Allyloxy-3-allylbenzaldehyd),



Die Umsetzung mit Kaliumcarbonat und Allylbromid (in Alkohol) erfolgt langsamer als im ersten Falle; zehnstündiges Kochen ist erforderlich. Ausbeute 87 Proz. der berechneten Menge. Farbloses Liquidum vom Siedepunkt (11 mm) 145—147°.

Bei diesem Allyläther tritt, wie schon erwähnt, die normale Umlagerung (zu Diallylsalicylaldehyd) stark zurück gegen die Verdrängungsreaktion d. h. gegen die unter Kohlenoxydabspaltung erfolgende Bildung von *o,o*-Diallylphenol. Letztere, die Hauptreaktion, soll zunächst besprochen werden.

2. *o,o*-Diallylphenol²⁾, *o,o*-(C₃H₅)₂C₆H₃.OH.

Beim Erhitzen des Allyläthers über freier Flamme nimmt man, wenn die Temperatur über 200° gestiegen ist, außer freiwilligem Aufsieden auch eine lebhaft Gasentwicklung wahr. Das Gas läßt sich am Ende des Steigrohrs entzünden und brennt dort längere Zeit mit blauer Flamme. Es ist reines Kohlenoxyd. Durch Messung des entbundenen Gases wurde festgestellt, daß etwa $\frac{3}{4}$ des Allyläthers dieser Spaltung anheimfallen:

10 g des Allyläthers, bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt, gaben 880 ccm CO (12°, 728 mm), entsprechend 0,993 g oder 72 Proz. von den 1,38 g, die bei *vollständiger* Spaltung des Allyläthers hätten entstehen sollen.

¹⁾ Die Diallylierung des Salicylaldehyds ist von Hrn. Dr. S. Link bearbeitet worden, dem ich für seine fleißige und geschickte Hilfe leider nicht mehr persönlich danken kann, da er bald nach Abschluß der Arbeit von einem böartigen Halsleiden hingerafft wurde.

L. Claisen.

²⁾ Über Bildung dieses Phenols auf anderem Wege vgl. im früheren, bei Allyläther-allylsalicylsäure.

Weitere Versuche lehrten, daß die Gasentwicklung schon von 180° ab beginnt, um mit gesteigerter Temperatur immer lebhafter, nach Eintritt des Siedens geradezu stürmisch zu werden. Durch Verdünnungsmittel wird sie nicht verhindert; in einer Mischung des Allylthers mit dem fünffachen Volumen hochsiedenden Petroleums (Siedep. $220\text{--}230^{\circ}$) begann sie ebenfalls um 180° , dauerte bei allmählich erhöhter Temperatur etwa 8—10 Minuten an und ergab schließlich ebensoviel Gas wie in dem anderen Falle.

Eine größere Menge des Allylthers wurde nun in Portionen von 10 g (ohne Verdünnungsmittel) bis zum Aufhören der Gasentwicklung gekocht und dann rasch destilliert: wenig Färbung, sehr geringer Rückstand, so daß die Differenz zwischen Destillat (7,5 g) und angewandtem Äther hauptsächlich auf Rechnung des entwichenen Kohlenoxyds zu setzen ist. Das meiste ging bei $255\text{--}264^{\circ}$, der Rest ($\frac{1}{8}$) bis 275° über. Das Destillat war in starker Kalilauge fast klar löslich; zur Beseitigung von letzten Spuren des Allylthers wurde diese Lösung mit Äther ausgeschüttelt und das Produkt dann mit Säure wieder in Freiheit gesetzt. Erneutes Fraktionieren ließ wiederum das meiste bei $256\text{--}263^{\circ}$ übergehen, eine schärfere Eingrenzung des Siedepunktes wollte nicht gelingen. Die Analyse dieses Hauptanteils ergab Zahlen, die schon annähernd auf Diallylphenol stimmen, während sie von den für Diallylsalicylaldehyd geforderten (77,19 Proz. C und 6,98 Proz. H) weit abweichen:

0,1371 g gaben 0,4085 CO_2 und 0,0989 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$	Gef.
C	82,71	81,26
H	8,10	8,07

Da nach dem Vorigen die völlige Abtrennung der auf $\frac{1}{4}$ zu schätzenden Beimengung an Diallylsalicylaldehyd durch bloßes Fraktionieren nicht oder nicht leicht zu erzielen ist, wurde in der Folge so gearbeitet.

daß man den Aldehyd zunächst durch sein Semicarbazon beseitigte. 48 g Rohdestillat (erhalten aus 60 g Allyläther) wurden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 12 g Semicarbazidchlorhydrat und der notwendigen Menge Kaliumacetat versetzt unter Zufügen von soviel acetonfreiem Methylalkohol, daß die Mischung in der Hitze klar blieb. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade und eintägigem Stehen saugte man von der Semicarbazonabscheidung (17 g, weitere Verarbeitung siehe unten) ab, wusch mit Wasser nach und schüttelte das in der Flüssigkeit als Öl suspendierte unangegriffene Diallylphenol mit Äther aus. Nach Verjagen des letzteren wurde das Öl noch einen Tag lang unter gelindem Erwärmen mit einer konz. Lösung von phenylhydrazinsulfosaurem Kalium¹⁾ durchgeschüttelt, das die letzten Reste von Aldehyd wegnahm. Nunmehr gab das Öl mit Eisenchlorid keine Blaufärbung mehr (die das Rohdestillat sehr stark zeigt), siedete unter 12 mm Druck ganz scharf bei 120° und erwies sich bei der Analyse als völlig rein:

0,1505 g gaben 0,4557 CO₂ und 0,1079 H₂O.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O	Gef.
C	82,71	82,85
H	8,10	8,02

Aus den 48 g Rohdestillat wurden etwa 30 g von diesem ganz reinen Diallylphenol erhalten.

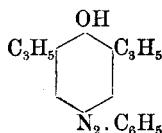
o,o-Diallylphenol ist ein farbloses, schwach thymolartig riechendes Liquidum vom Siedep. 256,5° (756 mm) und der Dichte 0,9905 (15°). In Kalilauge ist es nicht eben leicht, aber bei genügender Konzentration doch fast klar löslich. Eisenchlorid gibt in der wäßrigen Suspension keine, in Alkohol eine schwache bräunliche Färbung.

Die Konstitution des Phenols als *o,o*-Derivat kann mit Rücksicht auf seine Bildung nicht zweifelhaft sein. Denkbar ist ja nur zweierlei: 1. die im vorigen an-

¹⁾ Diese Methode habe ich früher, bei meinen Acetalisierungsarbeiten, oft und mit gutem Erfolg benutzt, um aus Aldehydacetalen die noch beigemengten Aldehyde zu entfernen. Claisen.

genommene direkte Verdrängung des Formyls (als CO) durch das Allyl mit Eintritt des letzteren in Ortho, und 2. primäre Umlagerung zu 3,5-Diallylsalicylaldehyd mit sekundärer Spaltung desselben in CO und o,p-Diallylphenol. Diese Spaltung ist aber ausgeschlossen, weil der 3,5-Diallylsalicylaldehyd (siehe im folgenden) ein ganz beständiger Körper ist, der beim Erhitzen auf 200—230° keine Spur von Kohlenoxyd entwickelt. Somit kann die Reaktion nur als ein direkter Ersatz des Formyls durch das Allyl gedacht werden.

Mit dieser Annahme des Freiseins der Parastellung stimmt bestens überein, daß das Diallylphenol mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung leicht und glatt zu einer Benzolazoverbindung (*o,o-Diallyl-oxyazobenzol*)

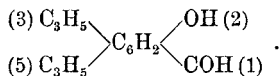


kuppelt. Beim Ansäuern fällt dieselbe ölig aus, erstarrt allmählich und kann durch Lösen in heißem Petroläther und Abkühlen mit Kältemischung in rotgelben, glänzenden, flachen Prismen und Rhomben vom Schmelzp. 37° erhalten werden.

0,2486 g verbrauchten zur Reduktion 35,4 ccm $\frac{n}{10}$ -TiCl₃.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O	Gef.
N	10,08	9,97

3. 3,5-Diallylsalicylaldehyd (2-Oxy-3,5-diallylbenzaldehyd),



Von dem aus den 48 g Rohdestillat erhaltenen *Semicarbazon* (17 g) wurde ein Teil mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert: kurze, drusig vereinigte Nadelchen vom unscharfen Schmelzp. 154—156°.

0,1621 g gaben 21,8 ccm Stickgas bei 17° und 770 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₂	Gef.
N	16,22	16,04

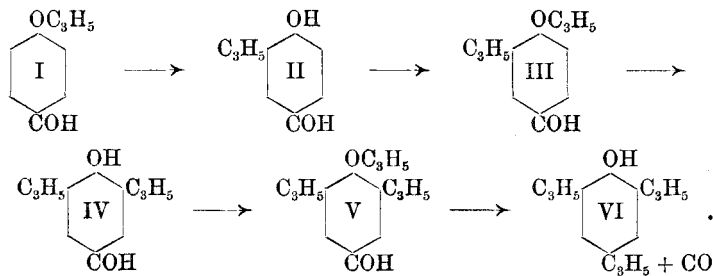
Der Rest (15 g) wurde durch Kochen mit 10 prozentiger Schwefelsäure unter Durchleiten von Wasserdampf zersetzt. Langsam ging ein Öl über, das nach seiner Isolierung bei 138—143° (10 mm) siedete (8 g). Auch hier ist also der Übergang vom Allylätherderivat (Siedep. 145—147° bei 11 mm) zum C-Allylderivat wieder mit einem Fallen des Siedepunktes verbunden. — Der 3,5-Diallylsalicylaldehyd ist ein schwachgelbes Öl, in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe löslich, mit Eisenchlorid eine tintenartige blauschwarze Färbung gebend. Mit Natriumbisulfit scheint er sich nicht zu verbinden.

Anhang: Saligenin.

Nach den Versuchen mit Salicylsäure und Salicylaldehyd schien es von Interesse, auch den (am Phenolhydroxyl allylierten) Allyläther des *Saligenins*, $C_6H_4(OC_3H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$, auf seine Umlagerungsfähigkeit zu prüfen. Wir stellten ihn daher aus Saligenin nach dem Carbonatverfahren dar und erhielten ihn als farbloses Öl vom Rohsiedepunkt (9 mm) 133—150°. Die Umlagerung verlief indessen nicht normal; beim Erhitzen trat sonderbarerweise starke Abspaltung von Formaldehyd ein nebst Bildung von Wasser; der größte Teil verharzte.

II. 4-Oxybenzaldehyd.

Die Allylierung verläuft hier sehr einfach und übersichtlich. Zwei freie Orthostellungen sind vorhanden; diese werden, eine nach der andern, von Allyl besetzt. Der in Para befindliche Aldehydrest wird bei der dritten

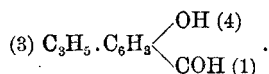


Allylierung durch das Allyl als Kohlenoxyd verdrängt. Die entstehenden C-Allylderivate sind also 1. *3-Allyl-4-oxybenzaldehyd* (II), 2. *3,5-Diallyl-4-oxybenzaldehyd* (IV), 3. *o,o,p-Triallylphenol* (VI).

Die Vorprodukte der Umlagerung, die Allyläther I, III und V, können in der öfters beschriebenen Weise, durch 7—9 stündiges Kochen der betreffenden Phenole in konzentriert alkoholischer Lösung mit Kaliumcarbonat und Allylbromid, leicht und mit sehr guter Ausbeute erhalten werden. Alle drei sind ölig; I siedet bei 142° (10 mm), III bei 164° (10 mm); VI konnte nicht destilliert werden, da er während des Siedens schon Kohlenoxyd abspaltet. Im Gegensatz zu den entsprechenden Salicylaldehydderivaten sind diese Allylätheraldehyde stark autoxydabel und scheiden beim Stehen an der Luft bald die zugehörigen festen Allyläther-4-oxybenzoesäuren ab.

Hier in der Parareihe sind die Siedepunktverhältnisse wieder normal, d. h. die C-Allylderivate sieden *höher* als die isomeren Allyläther: II um 37° höher als I, IV um 22° höher als III.

a) *Monoallylierung zu 3-Allyl-4-oxybenzaldehyd (4-Oxy-3-allylbenzaldehyd),*



Die Umlagerungstemperatur des 4-Oxybenzaldehydallyläthers liegt ziemlich hoch, bei 260—270°. Dann aber setzt die Reaktion so lebhaft ein, daß das Thermometer (in der Flüssigkeit) mit einem Ruck bis über 300° steigt und die Flüssigkeit von selbst in starkes Sieden kommt. Ganz ohne Nebenzersetzungen geht es nicht ab; etwas Wasser tritt auf und beim Abdestillieren bleibt eine ziemliche Menge Harz zurück. Die Ausbeute (günstigstenfalls 66 Proz.) läßt daher zu wünschen.

Der um 179° (9 mm) übergehende Aldehyd wird gleich nach der Destillation fest. Durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol-Benzin erhält man ihn in farblosen

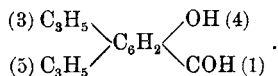
Blättchen vom Schmelzp. 66° . Mit Eisenchlorid gibt er, wie der 4-Oxybenzaldehyd selbst, keine Färbung. In Natriumbisulfid löst er sich beim Erwärmen reichlich auf.

Für die Analyse wurde ein Teil nochmals durch Lösen in etwas Ameisensäure und Zugabe von Wasser bis zur Trübung gereinigt; beim Stehen schieden sich zentimetergroße, sehr dünne Blätter ab.

0,2154 g gaben 0,5836 CO_2 und 0,1176 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$	Gef.
C	74,04	73,89
H	6,22	6,11

b) *Diallylierung zu 3,5-Diallyl-4-oxybenzaldehyd (4-Oxy-3,5-diallylbenzaldehyd),*

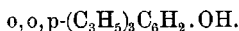


Auch beim 3-Allyl-4-oxybenzaldehydallyläther steigt, nachdem man auf 250° gekommen, die Temperatur plötzlich von selbst weiter auf 310° . Die Umlagerung wird daher zweckmäßig in kleineren Portionen (20—30 g) vorgenommen. Bei der Vakuumdestillation (10 mm) gehen etwa $\frac{2}{3}$ bei 185 — 190° über; der Rest hinterbleibt als Harz. Das sofort erstarrende Destillat wird aus heißem Benzin oder heißer verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmelzp. $67,5^{\circ}$, in siedendem Wasser nicht unerheblich löslich, sehr leicht in heißer konz. Sodalösung. Mit Eisenchlorid keine Färbung.

0,1453 g gaben 0,4101 CO_2 und 0,0912 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gef.
C	77,19	76,98
H	6,98	7,02

c) *Triallylierung; Übergang des 3,5-Diallyl-4-oxybenzaldehydallyläthers unter Kohlenoxydabspaltung in o,o,p-Triallylphenol:*



Beim Erhitzen des Allyläthers beginnt die Abspaltung von Kohlenoxyd schon um 170° und wird mit

erhöhter Temperatur bald sehr lebhaft. Bei einem quantitativen Versuch wurde die entwickelte Gasmenge zu 74 Proz. der berechneten gefunden:

10 g des Allylthers, bis zum Ende der Gasentwicklung erhitzt, gaben 730 cem CO (über Wasser aufgefangen bei 15° und 762 mm) entsprechend 0,85 g; theoretisch hätten sich 1,156 g entwickeln müssen.

Bei einem größeren Versuch wurden 45 g bis zur Beendigung der Zersetzung d. h. bis zum Eintritt gleichmäßigen Siedens (305°) erhitzt. Nachfolgende Destillation im Vakuum ließ das meiste (20 g) bei 152—162° (10 mm) übergehen. Bei nochmaligem Rektifizieren stellte sich der Siedepunkt ganz scharf auf 152—153° (10 mm) ein. Hierin und in allen sonstigen Eigenschaften entsprach das Produkt so vollständig dem früher von der Salicylsäure und 4-Oxybenzoesäure aus erhaltenen *o,o,p*-Triallylphenol, daß die nochmalige Analyse für überflüssig erachtet werden konnte.

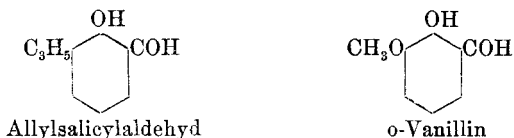
III. Orthovanillin (2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd)¹⁾.

Wenn beim 4-Oxybenzaldehyd (mit zwei freien *o*-Stellungen) die Formylverdrängung erst bei der dritten Allylierung eintritt, beim Salicylaldehyd (mit nur einer

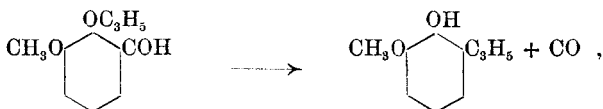
¹⁾ Den Hinweis auf dieses für unsere Zwecke sehr geeignete Material verdanke ich Hrn. Professor Pauly in Würzburg und Hrn. Dr. H. Blum von den Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse. Der genannten Fabrik sowie der Société Chimique des Usines du Rhône bin ich für gütige Überlassung beträchtlicher Mengen dieses Orthovanillins, das bei der Fabrikation des gewöhnlichen Vanillins aus Guajacol als Nebenprodukt abfällt, zu vielem Dank verbunden.

Herr Dr. H. Blum hatte gegen Ende vorigen Jahres die Freundlichkeit mir mitzuteilen, daß er nach dem Erscheinen meiner ersten Abhandlung einige Versuche darüber gemacht habe, ob aus dem Orthovanillin, das an sich kein Riechstoff ist, durch C-Allylierung ein Riechstoff zu erhalten sei. Beim Erhitzen des Allylthers hatte er, wie wir beim Allylsalicylaldehydallylther, die Entwicklung von Kohlenoxyd bemerkt und ein Öl erhalten, das ihm mit dem von mir beschriebenen Orthoengenol identisch schien. Da

freien o-Stellung) dagegen schon bei der *zweiten*, so muß beim o-Vanillin, das überhaupt *keine* freie o-Stellung mehr enthält, die Verdrängung bereits bei der *ersten* Allylierung erfolgen. Oder noch zutreffender: da das o-Vanillin hinsichtlich der Stellung seiner Substituenten dem ersten Allylierungsprodukt des Salicylaldehyds entspricht,



werden bei der *ersten* Allylierung des o-Vanillins dieselben Verhältnisse gegeben sein wie bei der *zweiten* des Salicylaldehyds. Wie dort wird man also auch hier einen doppelten Verlauf der Reaktion zu erwarten haben: einerseits die unter Kohlenoxyd erfolgende Bildung von *Orthoegenol* (Hauptreaktion),



und andererseits die unter Übertritt des Allyls nach Para erfolgende Bildung von *5-Allyl-o-vanillin* (Nebenreaktion),

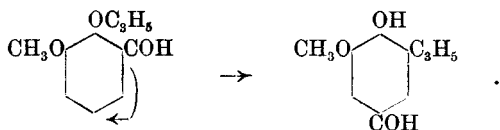


Soweit war das Verhalten des o-Vanillinallyläthers vor auszusehen und soweit wurde es auch bei unseren

ein Riechstoff sich nicht ergab, hatte Herr Dr. Blum die Liebenswürdigkeit, mich von seinen Versuchen in Kenntnis zu setzen und mir die Fortsetzung derselben anheimzustellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte. Die Weiterführung der Arbeit hat dann gezeigt, daß außer Orthoegenol auch Allyl-o- und Allyl-p-vanillin entsteht.

Ausführlicheres über Orthovanillin vgl. bei Nölting, Ann. chim. phys. (8) **19**, 476 (1910); Bull. Soc. ind. Mulhouse **79**, 401 (1909); Zentralbl. **1910** I, 1880. Claisen.

Versuchen bestätigt gefunden. Nicht vorauszusehen war dagegen eine *dritte* Reaktion, die sich nebenher noch abspielt und die als Beispiel einer *doppelten* Umlagerung theoretisch von besonderem Interesse ist. Neben dem eben erwähnten 5-Allyl-o-vanillin entsteht nämlich auch das 5-Allylderivat des *gewöhnlichen* Vanillins, das natürlich viel leichter und reichlicher aus dem letzteren selbst zu erhalten ist. Hier, bei der Bildung des Allyl-p-vanillins aus o-Vanillinallyläther, finden also zwei Platzänderungen *zugleich* statt, von denen die eine (die Verdrängung des Formyls von Ortho nach Para) offenbar durch die andere (den Eintritt des Allyls in Ortho) verursacht ist:



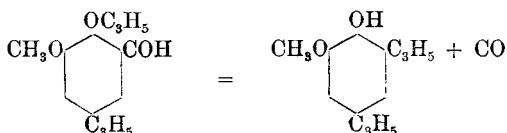
Man sieht also, daß dem Bestreben des Allyls, vom Sauerstoff in den Kern zu gelangen, im vorliegenden Falle auf *dreierlei* Weise genügt wird, nämlich 1. durch Eintritt des Allyls in Ortho unter Austreibung des dort befindlichen Formyls als Kohlenoxyd (Hauptreaktion), 2. durch Übertritt des Allyls in die unbesetzte Para-stellung (Nebenreaktion), endlich 3. durch die in noch kleinerem Betrage stattfindende Hinüberdrängung des Formyls nach Para, wodurch dann auch wieder der Orthoplatz für das Allyl frei wird.

Die hier beobachtete Verschiebung von Formyl aus Ortho nach Para erinnert einigermaßen an die im gleichen Sinne erfolgende Verschiebung des Carboxyls bei dem bekannten Übergang von Salicylsäure in 4-Oxybenzoesäure¹⁾.

Die nochmalige Allylierung des Allyl-o-vanillins kann natürlich nur unter Verdrängung des Formyls stattfinden und ergibt dementsprechend unter Kohlenoxyd-*abspaltung* dasselbe *o,p-Diallylguajacol*, über dessen Bildung

¹⁾ Ost, Journ. prakt. Chem. [N. F.] 11, 392 (1872).

aus Eugenol und Orthoeugenol schon früher berichtet worden ist:



a) *Monoallylierung.*

Das von der Fabrik erhaltene o-Vanillin erwies sich als genügend rein. Zu $\frac{9}{10}$ destillierte es bei 132 bis 134° (12 mm); in dem geringen Rückstand war kein p-Vanillin¹⁾ nachzuweisen. Nochmals destilliert ging es scharf bei 128° (10 mm) über und schmolz nach dem Erstarren bei 45,5°.

Die Umwandlung in den *Allyläther* erfolgt rasch; dreistündiges Kochen genügt. 152 g o-Vanillin gaben 166 g von undestilliertem, durch Schütteln mit Natronlauge vom Ausgangsprodukt völlig befreitem Allyläther, der für die folgenden Versuche direkt verwandt wurde. Farbloses Öl von schwachem Geruch; kleinere Mengen lassen sich ohne Zersetzung im Vakuum destillieren (Siedep. 156—160° bei 12 mm), größere spalten dabei schon etwas Kohlenoxyd ab.

Von diesem o-Vanillinallyläther wurden nun zunächst 50 g über freier Flamme rasch erhitzt. Kohlenoxydabspaltung begann langsam schon von 170° ab. Nachdem man auf etwa 210° gekommen, stieg das Thermometer von selbst rasch auf 240° und es trat ein lebhaftes, von stürmischer Gasentwicklung begleitetes Aufsieden ein. Nach dem Erkalten wurde neuer Allyläther zugefügt, wieder erhitzt und so fortgefahren, bis die 166 g Allyläther verarbeitet waren.

Alsdann wurde das Ganze durch mehrmaliges Rektifizieren im Vakuum (12 mm) in zwei Fraktionen zerlegt:

¹⁾ p-Vanillin = gewöhnliches Vanillin, zum Unterschied von o-Vanillin.

eine vom Siedep. 120—160° (I) und eine zweite vom Siedep. 161—181° (II).

Fraktion I (60 g) bestand fast ganz aus *Orthoeugenol*. Etwas noch beigemengtes Allyl-o-vanillin konnte durch längeres Schütteln mit einer konz. Lösung von phenylhydrazinsulfosaurem Kalium leicht beseitigt werden. Nochmalige Destillation ergab dann 50 g reines Orthoeugenol vom Siedep. (9 mm) 115°. Das daraus dargestellte 4-Nitrobenzoat schmolz in Übereinstimmung mit der früheren Angabe bei 97° (Mischprobe) und hatte die geforderte Zusammensetzung:

0,3837 g verbrauchten zur Reduktion 74 cem $\frac{n}{10}$ -TiCl₃.

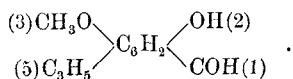
	Ber. für C ₁₇ H ₁₅ NO ₅	Gef.
NO ₂	14,69	14,78

Fraktion II, die nach dem Erkalten ziemlich vollständig erstarrt war, konnte durch öfteres Umlösen aus einem Benzol-Benzingemisch in zwei Körper zerlegt werden.

Der schwerer lösliche davon (33 g) stellte farblose Krystalle von folgenden Eigenschaften dar: Schmelzp. 86°, Siedep. (9 mm) 173°, Eisenchloridreaktion dunkelblau. Er ist also identisch mit dem weiter unten (vgl. bei p-Vanillin) beschriebenen *5-Allyl-p-vanillin* oder *4-Oxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd*.

Der in der Benzol-Benzinmutterlauge enthaltene leichter lösliche Körper ist

5-Allyl-o-vanillin (*2-Oxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd*),



Zu seiner Abscheidung wurde die Mutterlauge verdampft und der Rückstand destilliert. Der bei 157 bis 167° (10 mm) übergegangene Hauptanteil erstarrte beim Erkalten völlig und wurde, um etwas noch vorhandenes Allyl-p-vanillin zu entfernen, aus heißem Benzin umkrystallisiert, wobei jenes ungelöst zurückblieb. Von

diesem schon annähernd reinen, bei 42—45° schmelzenden Produkt resultierten 36 g; indessen dürfte rücksichtlich der mit der Aufarbeitung verbundenen Verluste die Menge des entstandenen Allyl-o-vanillins beträchtlich höher, auf etwa 45 g, zu schätzen sein.¹⁾

Für die Analyse wurde nochmals aus heißem Petroläther und schließlich sehr konzentriert aus Methylalkohol umkrystallisiert; aus letzterem schied sich die Substanz erst nach starkem Abkühlen ab.

0,2800 g gaben 0,7063 CO₂ und 0,1577 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₃	Gef.
C	68,71	68,80
H	6,30	6,30

5-Allyl-o-vanillin bildet schöne, glasglänzende, blaßgelbe Krystalle von tafeligem oder dickprismatischem Habitus und dem Schmelzp. 48—49°. Es ist fast geruchlos (o-Vanillin selbst hat starken, an Salicylaldehyd und etwas auch an Vanillin erinnernden Geruch). Wie die meisten 2-Oxyaldehyde färbt es die Haut intensiv gelb. Die Eisenchloridreaktion ist dunkelblau, mit schwachem Stich ins Blaugrüne. Kupferacetat ruft in der alkoholischen Lösung erst dunkelgrüne Färbung, dann Abscheidung eines gelbbraunlichen Kupfersalzes hervor.

Außer von Alkalien (Lösung intensiv gelb) wird das Allyl-o-vanillin auch von Alkalicarbonaten stark gelöst. Die Lösung in 10 prozentigem Natriumcarbonat erstarrt rasch zu einer krystallinischen gelben Masse, die, wenn man sie absaugt und mit Wasser verreibt, in freien Oxyaldehyd und gelöst bleibendes Natriumsalz zerfällt.

¹⁾ Bei der nochmaligen Verarbeitung des gleichen Quantum (166 g) o-Vanillinallyläther, wobei viel langsamer als das erstmal erhitzt wurde, gestalteten sich die Mengenverhältnisse etwas anders: 80 g Orthoegenol (früher 50 g), 56 g rohes Allyl-o-vanillin (45 g), 20 g Allyl-p-vanillin (33 g). Es scheint also die Art des Erhitzens, ob rasch oder langsam, auf den Gang der Zersetzung von einigem Einfluß zu sein.

Sie scheint also ein saures Natriumsalz zu sein. Dieses Verhalten gegen Sodalösung kann zur Reinigung des rohen Allyl-o-vanillins benutzt werden; das nach einigem Stehen abgeschiedene Salz wird scharf abgesaugt oder abgepreßt und durch Eintragen in verdünnte Essigsäure zersetzt.

Ein *Semicarbazon* von normaler Zusammensetzung scheidet sich bei der üblichen Behandlung rasch und reichlich ab. Farblose Nadeln (aus Methylalkohol) vom Schmelzp. 195°.

0,1703 g	gaben	23,9 ccm	Stickgas	bei	15°	und	767 mm	Druck.
0,1111 g	„	15,9 ccm	„	„	16°	„	754 mm	„
			Ber. für		$C_{12}H_{15}N_3O_3$			Gef.
N		16,87					16,79	16,77

Wird Allyl-o-vanillin konzentriert in Alkohol gelöst und mit starkem wäßrigen Ammoniak versetzt, so entsteht die gelbe Lösung sehr bald zu einem dicken Brei von kurzen gelben Nadelchen, die sehr unscharf um 114° schmelzen. Wie die folgende Analyse zeigt, liegt ein *Iminoderivat*, $C_3H_5 \cdot C_6H_2(OCH_3)(OH) \cdot CH:NH$, vor:

0,1621 g	gaben	9,8 ccm	Stickgas	bei	18°	und	768 mm	Druck.
0,1435 g	„	8,6 ccm	„	„	17°	„	769 mm	„
			Ber. für		$C_{11}H_{13}NO_2$			Gef.
N		7,33					7,17	7,14

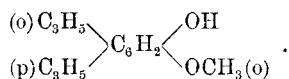
b) *Diallylierung.*

Fortsetzung der Allylierung ergab zunächst den *Allyl-o-vanillinallyläther*, der nach dem Abdestillieren des Solvens als farbloses Öl zurückblieb.

Die beim Erhitzen dieses Allyläthers zu erwartende Kohlenoxydabspaltung begann von etwa 170° ab; danach wurde langsam weiter erhitzt bis 285°, wo gleichmäßiges Sieden eintrat. Die abgespaltene Gasmenge betrug 92 Proz. der Theorie:

10 g	entwickelten	920 ccm	CO	(15°, 722 mm)	entsprechend
		1,113 g;	berechnet	1,206 g.	

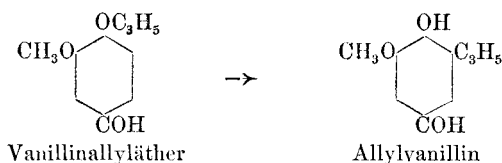
Das Reaktionsprodukt bestand im wesentlichen aus *o,p*-Diallylguajacol,



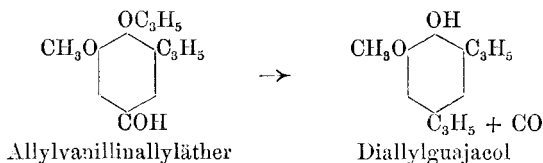
Im Vakuum (10 mm) destilliert ging es unter Hinterlassung von etwas Harz hauptsächlich um 150° über (6 g). Das daraus bereitete 4-Nitrobenzoat (Nadeln) schmolz wie das früher erhaltene bei 136°.

IV. Gewöhnliches Vanillin (p-Vanillin).

Hier, beim Vanillin, liegt die Sache wieder sehr einfach, viel einfacher als beim *o*-Vanillin. Das erste Allyl geht in die freie Orthostellung:



Das zweite Allyl wendet sich nach Para, indem es das dort befindliche Formyl als Kohlenoxyd verdrängt:

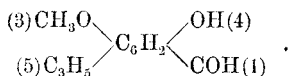


Das Endprodukt der Allylierung ist also dasselbe wie beim *o*-Vanillin.

a) Monoallylierung.

Vanillinallyläther, durch sechstündiges Kochen von Vanillin mit Alkohol, Pottasche und Allylbromid in theoretischer Menge gewinnbar, ist ein farbloses Liquidum, das, wie an einer Probe festgestellt wurde, beim Destillieren im Vakuum schon merkliche Umlagerung in *o*-Allylvanillin erleidet. Es wurde daher in undestilliertem Zustande verwandt.

5-Allylvanillin (4-Oxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd),



Die Reaktion beim Erhitzen des Allyläthers ist lebhafter als in allen früheren Fällen: mit einem Ruck steigt das Thermometer von 210° auf nahezu 300°, die Flüssigkeit kommt in starkes Kochen. Es empfiehlt sich daher, die Operation in kleineren Mengen (nicht über 50 g) vorzunehmen. Trotz der Lebhaftigkeit der Umlagerung verläuft dieselbe sehr glatt; wird nach Ablauf des Siedens noch eine Viertelstunde im Ölbad auf 220° erhitzt und dann im Vakuum destilliert, so erhält man in einer Menge von 80 Proz. der Theorie ein fast farbloses Destillat, das sofort und vollständig zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Das Produkt wird gepulvert und aus heißem Benzin unter Zusatz von etwas Benzol umkristallisiert. Es riecht dann noch etwas nach Vanillin, dessen Vorhandensein sich auch in den folgenden Analysen kundgibt¹⁾:

0,2005 g gaben 0,5007 CO₂ und 0,1089 H₂O.

0,1559 g „ 0,3895 CO₂ „ 0,0860 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₃	Gef.	
C	68,71	68,11	68,14
H	6,30	6,08	6,17

Durch nochmaliges Umlösen aus heißer verdünnter Essigsäure verliert es diesen Geruch und ist dann, wie die folgenden Analysen zeigen, rein.

0,3574 g gaben 0,9065 CO₂ und 0,2084 H₂O.

0,2770 g „ 0,7029 CO₂ „ 0,1592 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ O ₃	Gef.	
C	68,71	69,17	69,20
H	6,30	6,52	6,43

5-Allylvanillin krystallisiert (besonders schön aus heißer verdünnter Essigsäure) in langen, flachen, glänzenden, farblosen Prismen. Schmelzp. 85–86°, beob-

¹⁾ Vanillin selbst verlangt 63,13 Proz. C und 5,30 Proz. H.

achtete Siedepunkte 178° (12 mm) und 173° (9 mm). Im Gegensatz zur Muttersubstanz hat es keinen oder nur äußerst schwachen Geruch. Von Eisenchlorid wird es rein dunkelblau gefärbt. Die Lösung in Alkalien ist fast farblos, mit ganz schwachem Stich ins Hellgelbe. Auch von Alkalicarbonaten wird es beträchtlich gelöst und dementsprechend aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure nur langsam (vollständig erst nach stundenlangem Einleiten) niedergeschlagen.

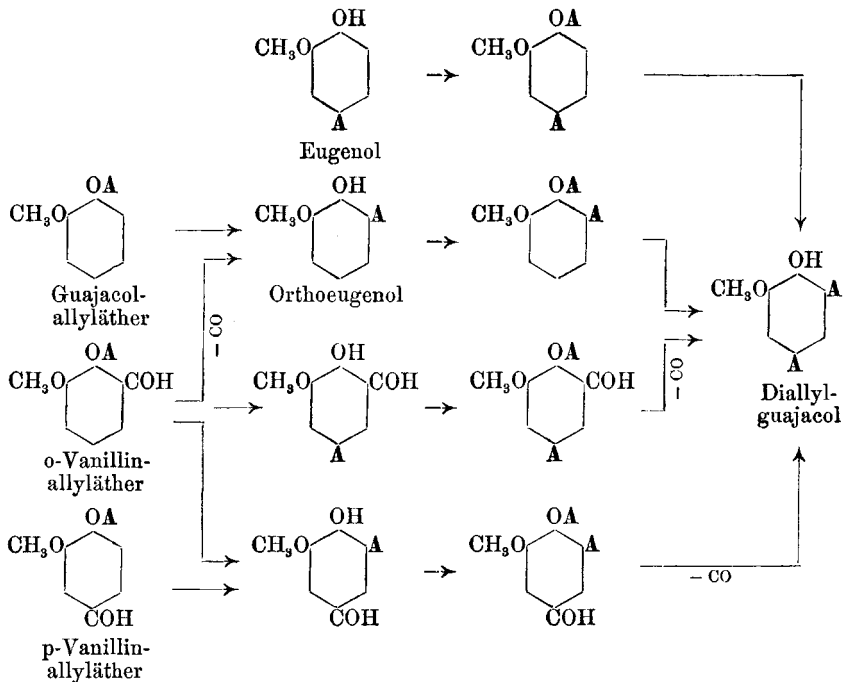
b) *Diallylierung.*

Der *5-Allylvanillinallyläther* (*4-Allyloxy-3-methoxy-5-allylbenzaldehyd*) ist ölig und natürlich nicht mehr destillierbar, da, wie man erwarten mußte, die Kohlenoxydabspaltung schon frühzeitig (von 180° ab) einsetzt. Aus 10 g, die im Ölbad allmählich bis 295° erhitzt wurden, entwickelten sich 840 ccm CO (15° , 765 mm), was 82 Proz. der berechneten Menge entspricht. Aus dem Erhitzungsprodukt wurden 5 g Öl vom ungefähren Siedepunkt 150° (9 mm) und daraus 6,4 g eines in feinen Nadeln krystallisierenden 4-Nitrobenzoats vom Schmelzpunkt 136° erhalten. Der Allyläther hatte sich also beim Erhitzen unter Abgabe von Kohlenoxyd in *o,p-Diallylguajacol* verwandelt.

Zum Schluß sei noch eine Tabelle gegeben, die die Allylierungen des Guajacols, Eugenols, o-Vanillins und p-Vanillins zusammenfaßt und aus der die Übergänge zwischen den einzelnen Reihen deutlicher als aus den vorausgegangenen Einzeldarstellungen ersichtlich sind. Die Horizontalreihen stellen die *fortschreitende* Allylierung¹⁾ der einzelnen Körper dar. Die Vertikalreihen enthalten die Allylderivate von *gleicher Art*: die erste Reihe die Mono-O-allylderivate, die zweite die daraus entstehenden Mono-C-allylderivate, die dritte die Mono-O-allyl-mono-C-allylderivate, die vierte das einzige Di-C-allylderivat.

¹⁾ Allyl in der Tabelle mit **A** bezeichnet.

Man sieht aus der Tabelle, wie der o-Vanillinallyläther durch seine dreifache Zersetzung in noch zwei andere Reihen hinübergreift; man sieht ferner, wie alle vier Reihen dem *einen* Endprodukt, dem o,p-Diallylguajacol, zustreben, so wie die Allylierungen der Salicylsäure, der 4-Oxybenzoesäure und der zugehörigen Aldehyde sämtlich in dem *einen* o,o,p-Triallylphenol enden.



Die Arbeit wird fortgesetzt. Es soll festgestellt werden, ob andere ungesättigte Radikale sich dem Allyl ähnlich verhalten; ferner, ob außer den O-Allylverbindungen auch die S- und N-Allylverbindungen zu solchen Umlagerungen befähigt sind.