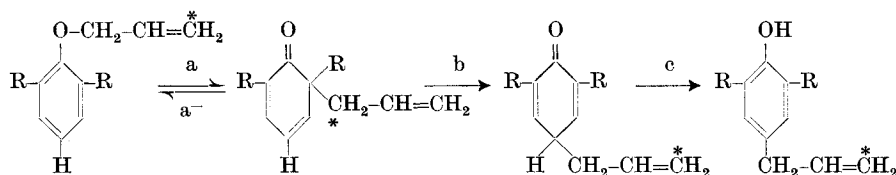


65. Die Reversibilität der para-Claisen-Umlagerung¹⁾.**Zur Kenntnis der Claisen-Umlagerung VI²⁾**

von F. Kalberer, K. Schmid und H. Schmid.

(26. I. 56.)

Nach dem heute wohl allgemein akzeptierten Mechanismus³⁻⁹⁾ für die thermische para-Claisen-Umlagerung von 2,6-disubstituierten Phenyl-allylthern wandert der Allylrest unter Inversion zunächst an eine ortho-Stellung, wobei als labiles Zwischenprodukt ein 2,6-disubstituiertes 2-Allyl-cyclohexa-3,5-dien-1-on entsteht. Von dort gelangt der Allylrest unter nochmaligem Umklappen an die para-Stellung. Das resultierende 2,6-disubstituierte 4-Allyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on stabilisiert sich dann unter Wanderung des 4-ständigen H-Atoms als Proton vom Kohlenstoff zum Sauerstoff, wobei das 2,6-disubstituierte 4-Allylphenol als Endprodukt entsteht.



Dieser Mechanismus erfährt insofern noch eine Komplizierung, als die Reaktionsfolge a, b, c, wie *Curtin & Johnson*⁸⁾ gefunden haben, von einer allerdings langsameren Rückumlagerung a⁻ begleitet wird. Die Befunde der amerikanischen Autoren haben wir mit dem radioaktiven 2,6-Diallyl-phenyl-allylther bestätigt können¹⁰⁾.

Wird in 2,6-disubstituierten Phenylallylthern das 4-ständige H-Atom durch einen nicht abspaltbaren Rest, d.h. eine Alkylgruppe, ersetzt, so ist die Bildung eines 4-Allylphenols nicht mehr möglich. Solche 2,4,6-trialkylierte Phenylallylther liefern bei Temperaturen über 200° Propylen, Diallyl, das dem Allylther entsprechende Phenol,

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen vor dem XIV. Internationalen Kongress für reine und angewandte Chemie, Zürich, Juli 1955.

²⁾ Versuche mit ¹⁴C: 10. Mitteilung.

³⁾ J. P. Ryan & P. R. O'Connor, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5866 (1952).

⁴⁾ H. Schmid & K. Schmid, Helv. **36**, 1879 (1953).

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

⁶⁾ K. Schmid, W. Haegele & H. Schmid, Experientia **9**, 414 (1953).

⁷⁾ K. Schmid, W. Haegele & H. Schmid, Helv. **37**, 1080 (1954).

⁸⁾ D. Y. Curtin & H. W. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2276 (1954).

⁹⁾ E. N. Marvell & R. Teranishi, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6165 (1954).

¹⁰⁾ K. Schmid, Dissertation, Universität Zürich 1955.

sowie dimere und polymere Substanzen¹¹⁻¹⁴); bei tieferen Temperaturen wird unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Im folgenden wollen wir über das Verhalten von 2,6-Dimethyl-4- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -allyl-phenyl-allyläther (VIII) beim Erhitzen auf 168° berichten. Diese Temperatur bewirkt nur eine geringe Zerstörung der Di-allylverbindung; sie reicht aber für eine gewöhnliche para-Claisen-Umlagerung aus. Bei 168° beträgt die Halbwertszeit der Umlagerung von z.B. 2,6-Dimethylphenyl-allyläther 3,5 Std.¹⁵)

Die Synthese des 2,6-Dimethyl-4- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -allyl-phenyl-allyläthers (VIII) aus dem radioaktiven 2,6-Dimethylphenyl- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -allyläther (I)⁴) und die zur Lokalisierung der Radioaktivität verwendeten Abbaureaktionen sind zusammen mit den in Prozenten ausgedrückten molaren Aktivitäten in der Formelzusammenstellung aufgeführt. Die in den Versuch hineingesteckte Radioaktivität (= 100%) stellt den Durchschnitt der gemessenen, auf 1 Mol bezogenen Radioaktivität der Stoffe I, II, III, IV, V und VIII dar. Zur Radioaktivitätsbestimmung wurden die sorgfältig gereinigten Verbindungen trocken verbrannt und die Aktivität des resultierenden Kohlendioxyds in Form von Bariumcarbonat in „unendlich dicker“ Schicht gemessen. Der Fehler „über Alles“ beträgt bei den stärker aktiven Stoffen ca. $\pm 1,5\%$. Die als Abbauprodukte erhaltenen aromatischen Aldehyde hat man als Semicarbazone, den Formaldehyd als Dimedonderivat isoliert. Zur Bestimmung der Radioaktivität in den O-Allylresten hat man diese mit Bromwasserstoffsäure als Allylbromid abgespalten und letzteres mit Hilfe von 2,4-Dinitrothiophenol (DNTP) als krist. 2,4-Dinitrophenyl-allylsulfid¹⁶) zur Abscheidung gebracht. Bei diesem Verfahren werden C-Allylreste nicht abgespalten: Bei einem Kreuzversuch mit äquimolaren Mengen des radioaktiven 2,6-Dimethyl-4- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -allyl-phenols (III) und des inaktiven 2,6-Dimethyl-phenyl-allyläthers resultierte nämlich ein 2,4-Dinitrophenyl-allylsulfid, das nur 0,03% der Radioaktivität des 2,4-Dinitrophenyl-allylsulfids II besass, d.h. praktisch inaktiv war.

Der Allyläther VIII wurde in Diäthylanilin-Lösung im Hochvakuum 24 Std. auf 168° erhitzt und danach das in 49-proz. Ausbeute in reiner Form zurückgewonnene Ausgangsmaterial XIII den gleichen Abbaureaktionen unterworfen wie der nicht thermisch behandelte Äther. Die Zuverlässigkeit der Radioaktivitätsbestimmungen folgt u.a. aus den befriedigend stimmenden Bilanzen: $\Sigma \text{ VI} + \text{VII} = 98,0\%$; $\Sigma \text{ IX} + \text{XI} + \text{XII} = 99,3\%$; $\Sigma \text{ XIV} + \text{XVI} + \text{XVII} = 101,5\%$ (theoretisch 100%).

¹¹) Eine „meta“-Umlagerung wurde auch in diesen Fällen nie beobachtet.

¹²) L. Claisen & E. Tietze, Liebigs Ann. Chem. **449**, 94 (1926).

¹³) C. D. Hurd & L. Schmerling, J. Amer. chem. Soc. **59**, 107 (1937).

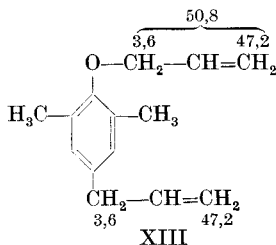
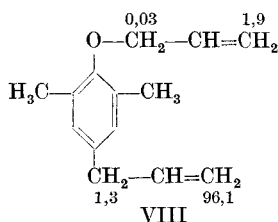
¹⁴) C. D. Hurd & W. A. Yarnall, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1686 (1937).

¹⁵) D. S. Tarbell & J. F. Kincaid, J. Amer. chem. Soc. **62**, 728 (1940).

¹⁶) R. W. Bost, P. K. Starnes & E. L. Wood, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1968 (1951).

Diskussion der Ergebnisse.

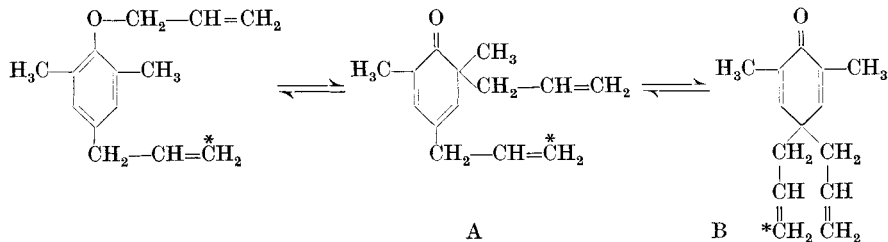
Auf Grund der Radioaktivität der Abbauprodukte ist im thermisch unbehandelten 2,6-Dimethyl-4-allylphenyl-allyläther VIII und im thermisch behandelten 2,6-Dimethyl-4-allylphenyl-allyläther XIII die Radioaktivität auf die verschiedenen C-Atome der Allylgruppen gemäss den untenstehenden Formeln statistisch verteilt:



In XIII besitzen also O- und C-Allylrest je 50% der eingesetzten Aktivität, die, wie in VIII, im wesentlichen in den γ -C-Atomen der beiden Allylreste enthalten ist.

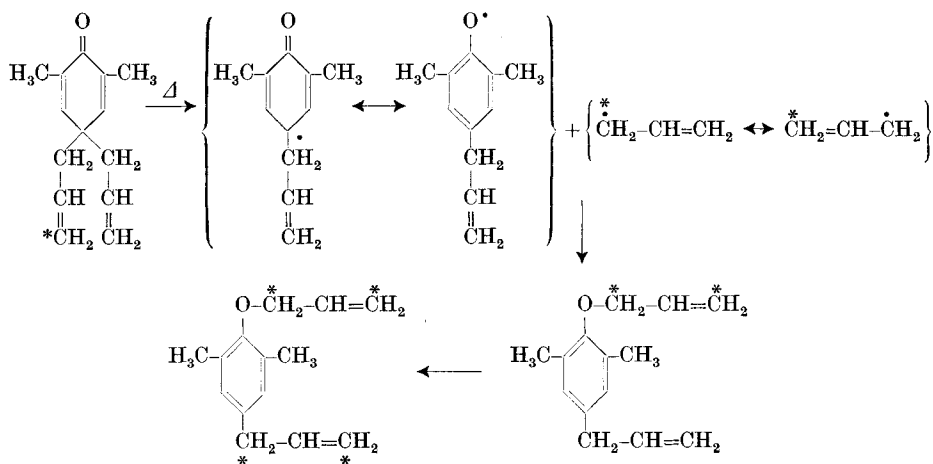
Die Aktivität des α - und γ -C-Atoms im O-Allylrest von XIII ist natürlich dieselbe wie in der C-Allylgruppe.

Dieses Resultat kann nur so verstanden werden, dass der Äther VIII beim Erhitzen dieselben unimolekularen Umlagerungen erleidet wie ein in Stellung 4 unsubstituierter Phenylallyl-äther. Jetzt ist aber die letzte Stufe der *para-Claisen*-Umlagerung, nämlich die rasche Verschiebung des H-Atoms vom C-Atom zum Sauerstoff unterbunden. Als Folge davon wird nun nicht nur die erste unter Inversion des Allylrestes vor sich gehende Stufe der Umlagerung vom Sauerstoffatom an die ortho-Stellung, sondern auch der von nochmaliger Inversion begleitete zweite Schritt (ortho $\rightarrow$ para) vollständig reversibel. Es tritt das thermolabile Zwischenprodukt B auf, in welchem markierter und nichtmarkierter Allylrest einander äquivalent werden. Bei genügend langem Erhitzen ist dann als Endzustand die in XIII gefundene Gleichverteilung der Radioaktivität auf die γ -C-Atome der O- und C-Allylgruppe zu erwarten. In chemischer Hinsicht allerdings stellt das Ergebnis einer solchen reversiblen *para-Claisen*-Umlagerung nur das unveränderte Ausgangsmaterial dar.



Auch bei dieser reversiblen Umlagerung ist die stationäre Konzentration der Cyclo-hexadienon-Zwischenprodukte A und B so gering, dass sie sich dem direkten Nachweis entziehen¹⁷⁾. Sie lassen sich aber durch Abfangreaktionen nachweisen. A z.B. gibt mit Maleinsäureanhydrid ein Dienaddukt (vgl. 5), welches bei genügend langem Erhitzen des Allyläthers in guter Ausbeute entsteht. Über diese Umsetzungen, die Diensynthesen mit 2,4,6-trisubstituierten Phenylallyläthern als potentiellen Dienen gleichkommen, werden wir später berichten.

Würden sich beim Erhitzen von VIII bzw. XIII ausschliesslich die intramolekularen Umlagerungen VIII bzw. XIII $\rightleftharpoons$ A $\rightleftharpoons$ B abspielen, dann müsste die Aktivität der α -C-Atome in der O- und C-Allylgruppierung von XIII je $1,35/2 = 0,68\%$ betragen. Gefunden wurden aber $3,6\%$. Man könnte hierfür eine Nebenreaktion verantwortlich machen, bei der B bzw. A in das mesomere Allyl- und Phenolradikal homolysiert werden, die sich dann wieder vereinigen können¹⁸⁾, z.B.



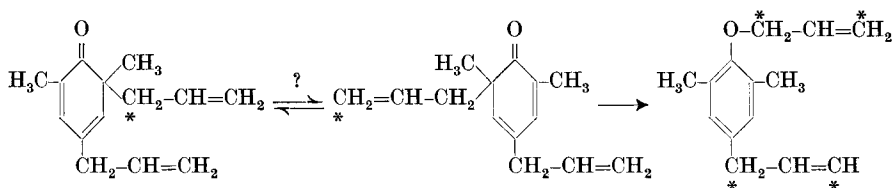
Bisher haben wir bei den thermischen *Claisen*-Umlagerungen keine Hinweise für das Auftreten derartiger Radikalreaktionen finden können. Wir möchten daher eher annehmen, dass die zusätzliche Aktivität in den α -C-Atomen der Allylreste in XIII von einer zu etwa 12% einhergehenden, im Vergleich zum geschwindigkeitsbestimmenden

¹⁷⁾ Eine bei 170° zu ca. 95-proz. in Substanz umgelagerte Probe des Allyläthers VIII, die einen beträchtlichen Anteil höhermolekularer Produkte enthielt, aber nicht weiter gereinigt wurde, zeigte im IR. in der $\nu(C=O)$ -Region (Substanz und CCl_4 -Lösung) eine neue Bande bei 1715 – 1718 cm^{-1} , die von einer gesättigten Carbonylgruppierung herühren kann.

¹⁸⁾ Vgl. hiezu die Photolyse von 2,6-Dimethyl-phenyl-(allyl- ^{14}C)-äther¹⁹⁾.

¹⁹⁾ K. Schmid & H. Schmid, *Helv.* **36**, 687 (1953).

Schritt der reversiblen para-Umlagerung²⁰⁾ etwa 40 mal langsameren 0-0'-Umlagerung herrührt. Diese Frage wird gegenwärtig noch besonders untersucht.



Schliesslich möchten wir noch darauf hinweisen, dass die in den Abbauprodukten VI und XI festgestellte Aktivität von 1,3–1,4% vom radioaktiven Chlorpropanol⁴⁾, dem Ausgangsmaterial für die Herstellung von I, stammt, während die im Thioäther IX erscheinende Aktivität davon herrührt, dass sich der Äther VIII bei seiner Reinigung durch Destillation schon zu ca. 4% umgelagert hat.

Der Nachweis der intramolekularen Umlagerung von 2,4,6-trialkylierten Phenyl-allyläthern kann wohl als endgültige Bestätigung des für die normale para-*Claisen*-Umlagerung aufgestellten Mechanismus dienen, in dem jetzt auch das zweite Cyclohexadienon-Zwischenprodukt (B) erfasst wurde. Gleichzeitig wird eine Flexibilität solcher Systeme evident, wie man sie ihnen zuzusprechen bisher kaum geneigt war.

Herrn Prof. Karrer und der „Schweiz. Studienkommission für Atomenergie“ danken wir für die zu Teil gewordene Hilfe. Der eine von uns (F. K.) dankt der „Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie“ bestens für ein Stipendium.

Experimenteller Teil.

Die Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt.

2,6-Dimethylphenol. Frisch ausfraktioniertes 2,6-Dimethylanilin wurde über das Acetylderivat (Smp. 175,5–176,5⁰) gereinigt²¹⁾ 22). Letzteres hat man mit 70-proz. Schwefelsäure gespalten, das Amin destilliert und über das Diazoniumsalz²³⁾ in das 2,6-Dimethylphenol umgewandelt, das nach mehrmaligem Umlösen aus Petroläther bei 44–45⁰ schmolz.

Inaktiver 2,6-Dimethylphenyl-allyläther¹⁵⁾. Der aus dem isomerenfreien 2,6-Dimethylphenol bereitete Allyläther wurde mit *Claisen*-Lauge behandelt, in Pentanlösung über Aluminiumoxyd (*Brockmann*) filtriert und anschliessend in einer *Vigreux*-Kolonne destilliert. Sdp. 93⁰/15 mm. $n_D^{20} = 1,5079$; $n_D^{25} = 1,5056$.

²⁰⁾ Über die Kinetik der reversiblen para-*Claisen*-Umlagerung werden wir demnächst berichten.

²¹⁾ P. Friedländer & Ph. Brand, Mh. Chem. **19**, 638 (1898).

²²⁾ E. Nölting & B. Pick, Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 3150 (1888).

²³⁾ E. Bamberger, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 2028 (1903).

²⁴⁾ H. Schmid & K. Schmid, Helv. **36**, 489 (1953).

2,6-Dimethylphenyl- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -allyläther (I). Diesen Äther haben wir ausgehend von 3-Chlorpropanol-(1)- $[\text{I-}^{14}\text{C}]$, das seit seiner Herstellung etwa 8 Monate bei 0–5° gelagert war, auf dem schon früher beschriebenen Weg²⁴⁾ gewonnen. Aus 3,9 g Chlorpropanol erhielt man über das Trimethyl-[3-(2',6'-dimethylphenoxy)-propyl]-ammoniumjodid- $[\text{I-}^{14}\text{C}]$ vom Smp. 236–237° 2,55 g radioaktiven Allyläther. Dieses Präparat hat man mit 15,36 g inaktivem 2,6-Dimethylphenyl-allyläther verdünnt, in Pentanlösung über Aluminiumoxyd (*Brockmann*; 8×1,2 cm) filtriert und das Eluat im Vakuum eingedampft und getrocknet. Eine Probe wurde zur Analyse bei 90° (Luftbad)/15 mm destilliert.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (162,22) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,79 H 8,77%

2,6-Dimethyl-4- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -allylphenol (III). 16,8 g Äther wurden im Hochvakuum unter Lichtausschluss 8 Std. auf 168° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung²⁴⁾ erhielt man das Phenol durch Vakuumdestillation als farbloses Öl. Sdp. 120–121°/13 mm. Ausbeute 14,4 g (86%). $n_{\text{D}}^{20} = 1,5390$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,5368$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (162,22) Ber. C 81,44 H 8,70% Gef. C 81,62 H 8,63%

2,6-Dimethyl-4- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -allylphenyl-allyläther (VIII). Zu einer turbinieren, siedenden Lösung von 13,35 g des voranstehenden Phenols und 2,3 g Natrium in 80 ml absolutem Alkohol liess man 12,1 g frisch destilliertes Allylbromid zutropfen. Nach 4stündigem Kochen wurde mit Wasser verdünnt und mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherlösung hat man mit *Claisen*-Lauge, Wasser, verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das gelbliche Öl wurde in Pentanlösung über Aluminiumoxyd (*Brockmann*; 15×2,7 cm) filtriert und das eingedampfte Eluat in einer Fraktionierkolonne im Hochvakuum destilliert. Sdp. 75°/0,15 mm. Ausbeute 14,5 g (87%). $n_{\text{D}}^{21} = 1,5159$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,43 H 9,15%

Umlagerung von 2,6-Dimethyl-4- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -allylphenyl-allyläther (VIII). 2,98 g des Äthers hat man mit 6 g reinem Diäthylanilin verdünnt und 24 Std. im Hochvakuum unter Lichtausschluss auf 168° erhitzt. Nach dem Aufnehmen in reichlich Pentan hat man mit 2-n. Salzsäure ausgeschüttelt, wobei sich braune Harze ausschieden, die man durch Filtration abtrennte. Das Ausschütteln mit Salzsäure wurde solange wiederholt, bis alles Diäthylanilin aus der Pentanphase entfernt war. Anschliessend wurde erschöpfend mit *Claisen*-Lauge, dann mit Wasser, verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und wie üblich weiter verarbeitet. Der rohe Äther wurde in Pentanlösung über Aluminiumoxyd (*Brockmann*; 15×2,7 cm) filtriert und das eingedampfte Eluat bei 75–80° (Luftbad)/0,1 mm destilliert. Ausbeute an XIII 1,45 g (48,5%). $n_{\text{D}}^{20} = 1,5157$. Das IR.-Spektrum (in CCl_4) ist identisch mit demjenigen von VIII. Auch der Phosphormolybdänsäure-Test auf Phenole war negativ.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,94 H 9,04%

Aus dem *Claisen*-Laugen-Auszug erhielt man nach Ansäuern (Eiskühlung) und Ausziehen mit Pentan nach üblicher Aufarbeitung 0,66 g (27,5%) phenolische Produkte, die nicht weiter untersucht wurden.

2,4-Dinitrophenyl-allylsulfid¹⁶⁾ (II) aus 2,6-Dimethylphenyl- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -allyläther (I). Ein Gemisch von 528 mg I, 6 ml Eisessig und 0,7 ml 48-proz. Bromwasserstoffsäure wurde unter Durchleiten von Stickstoff in einer Apparatur mit aufgesetzter kleiner Fraktionierkolonne 2 Std. auf 80° erwärmt. Das entweichende Allylbromid wurde in einer Lösung von 600 mg 2,4-Dinitrothiophenol und 210 mg Kaliumhydroxyd in 10 ml Alkohol aufgefangen. Anschliessend wurde diese Reaktionslösung, aus der sich bereits krist. Thioäther ausgeschieden hatte, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Den Ätherauszug hat man mit 10-proz. Kalilauge, Wasser, verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Der im Titel genannte Thioäther wurde zur Radioaktivitätsbestimmung viermal aus Methanol umgelöst. Smp. 70–70,5°. Ausbeute 500 mg (64%).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (240,23) Ber. C 44,99 H 3,36% Gef. C 45,19 H 3,46%

Spaltung von inaktivem 2,6-Dimethyl-phenyl-allyläther in Gegenwart von radioaktivem 2,6-Dimethyl-4-allylphenol III. Ein Gemisch von 300 mg radioaktivem Phenol und 300 mg inaktivem Allyläther in 7 ml Eisessig und 0,7 ml 48-proz. Bromwasserstoffsäure wurde wie vorangehend beschrieben hydrolysiert. Das übergelende Allylbromid wurde in auf -80° gekühltem Alkohol aufgefangen und mit einer Alkohollösung von 0,74 g 2,4-Dinitrothiophenol und 0,21 g Kaliumhydroxyd in das 2,4-Dinitrophenyl-allylsulfid übergeführt. Ausbeute 600 mg (74%). Das Sulfid wurde dreimal aus Methanol umgelöst und zeigte dann in „unendlich dicker“ Schicht $1,3 \pm 0,8$ ipm, während der stark radioaktive Thioäther II unter denselben Bedingungen 4246 ± 15 ipm zeigte.

Abbau von 2,6-Dimethyl-4- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -allylphenol (III). a) 2,6-Dimethyl-4-allylphenyl-methyläther- $[\text{}^{14}\text{C}]$ IV: 972 mg Phenol, 8,5 g Methyljodid und 8,5 g wasserfreies Kaliumcarbonat hat man in 15 ml reinem Aceton 22 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Versetzen mit Wasser wurde mit Pentan ausgeschüttelt und die Pentanlösung mit *Claisen*-Lauge gewaschen. Nach der üblichen Weiterverarbeitung wurde der Methyläther bei $100\text{--}105^{\circ}$ (Luftbad)/12 mm als farbloses Öl destilliert. Ausbeute 912 mg (86%).

b) 1,2-Dioxy-3-[3',5'-dimethyl-4'-methoxy-phenyl]-propan- $[\text{}^{14}\text{C}]$ V: 345 mg des Äthers IV hat man in der früher beschriebenen Weise in das Glykol umgewandelt, das bei $145\text{--}150^{\circ}$ (Luftbad)/0,1 mm destilliert und viermal aus Äther-Petroläther umgelöst wurde. Smp. $82\text{--}82,5^{\circ}$. Ausbeute 272 mg (66,5%).

c) Perjodsäure-Spaltung des Glykols V: Auch diese Spaltung wurde schon früher beschrieben. 185 mg Glykol gaben 175 mg (85%) Semicarbazon des 3,5-Dimethyl-4-methoxy-phenylacetaldehyds (VI), das zur Radioaktivitätsmessung sechsmal aus Methanol umgelöst wurde. Smp. $183\text{--}185^{\circ}$ (Zers.). Ferner entstanden mit Dimedon 180 mg (70%) Formaldimedon VII, das sechsmal aus Alkohol umgelöst wurde. Smp. $190\text{--}191^{\circ}$.

Abbau des nicht umgelagerten 2,6-Dimethyl-4- $[\gamma\text{-}^{14}\text{C}]$ -allyl-phenyl-allyläthers (VIII). 710 mg des obigen Äthers lieferten nach der Spaltung mit Eisessig-Bromwasserstoff 583 mg (69%) 2,4-Dinitro-phenyl-allylsulfid IX, das fünfmal aus Methanol umgelöst wurde. Smp. $70\text{--}70,5^{\circ}$.

Die nach dem Abtreiben des Allylbromids verbleibende Eisessig-Lösung hat man mit Wasser verdünnt, mit überschüssiger Soda versetzt und mit Pentan ausgeschüttelt. Aus dieser Lösung wurde das Phenol mit *Claisen*-Lauge herausgeholt, dieser Auszug mit Pentan gewaschen und nach dem Ansäuern (Kühlung) erneut in Pentan aufgenommen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das 2,6-Dimethyl-4-allylphenol bei 70° (Luftbad)/0,03 mm destilliert. Ausbeute 300 mg (52,5%), $n_{\text{D}}^{21} = 1,5323$. Dieses Phenol wurde in 81-proz. Ausbeute, wie früher beschrieben, in den Methyläther übergeführt und dieser in 67-proz. Ausbeute mit Hilfe von Osmiumtetroxyd in das Glykol X umgewandelt. Das Glykol X wurde bei $140\text{--}150^{\circ}$ (Luftbad)/0,07 mm destilliert und viermal aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Smp. $81\text{--}81,5^{\circ}$.

Perjodsäure-Spaltung des Glykols X: 120 mg Glykol X gaben 104 mg (78%) Semicarbazon des 3,5-Dimethyl-4-methoxyphenyl-acetaldehyds (XI), das wie früher beschrieben gereinigt wurde. Smp. $184\text{--}186^{\circ}$ (Zers.). Die Ausbeute an Formaldimedon XII betrug 102 mg (62%). Smp. $189,5\text{--}190,5^{\circ}$.

Abbau des umgelagerten 2,6-Dimethyl-4-allylphenyl-allyläthers- $[\text{}^{14}\text{C}]$ XIII. 1,274 g XIII lieferten 980 mg (65%) 2,4-Dinitrophenyl-allylsulfid XIV, das viermal aus Methanol umgelöst wurde. Smp. $70\text{--}70,5^{\circ}$. Ferner erhielt man nach Vakuumdestillation 606 mg (60%) 2,6-Dimethyl-4-allylphenol; 593 mg dieses Phenols gaben 513 mg (80%) Methyläther, die mit Osmiumtetroxyd 470 mg (76,5%) Glykol XV gaben. Das Glykol wurde wiederum im Hochvakuum destilliert und achtmal aus Äther-Petroläther umgelöst. Smp. $81,5\text{--}82^{\circ}$.

Perjodsäurespaltung des Glykols XV: 80 mg Glykol gaben 60 mg (67%) Semicarbazon des 3,5-Dimethyl-4-methoxyacetaldehyds (XVI), das wie früher beschrieben durch achtmaliges Umlösen gereinigt wurde. Smp. $184,5\text{--}186^{\circ}$. Die Ausbeute an Formaldimedon XVII betrug 80 mg (72%). Smp. nach fünfmaligem Umlösen aus Alkohol $190\text{--}191^{\circ}$.

Messung der Radioaktivität. Die sorgfältig im Hochvakuum getrockneten oder frisch destillierten Substanzen wurden trocken verbrannt und die entstandene Kohlensäure als Bariumcarbonat in „unendlich dicken“ (31,5 mg/cm²) Platten unter einer G. M.-Röhre ausgezählt. Von jeder Substanz wurden zwei Verbrennungen ausgeführt, und von jedem Bariumcarbonat gelangten zwei Platten zur Messung. Die stark aktiven Platten wurden auf einen Standardfehler von ± 1 –1,2%, die mittel aktiven auf einen solchen von $\pm 1,4$ –1,7% und die schwach aktiven auf einen Standardfehler von $\pm 10\%$ ausgezählt. Geschätzter Fehler „über Alles“ $\pm 1,5$ –2% (bei den stärker aktiven Präparaten).

Verbindung	ipm/mMol $\times 10^{-3}$	%
Allyl-phenyläther I	14,96	100,45
Thioäther II	14,93	100,20
Allylphenol III	15,04	100,96
4-Allyl-phenyl-methyläther IV .	14,73	98,86
Glykol V.	14,86	99,78
4-Allyl-phenyl-allyläther VIII .	14,86	99,78
Durchschnitt	14,91	100,00
Semicarbazon von VI	0,213	1,43
Formaldimedon aus VII	14,39	96,59
Thioäther IX.	0,29	1,93
Glykol X	14,95	100,37
Semicarbazon von XI	0,19	1,26
Formaldimedon aus XII	14,31	96,08
4-Allyl-phenyl-allyläther XIII .	15,10	101,38
Thioäther XIV	7,56	50,77
Glykol XV.	7,76	52,11
Semicarbazon von XVI	0,54	3,62
Formaldimedon aus XVII . . .	7,03	47,16

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass sich 2,6-Dimethyl-4-allyl-[γ -¹⁴C]-phenyl-allyläther beim Erhitzen auf 168° in ein mit dem Ausgangsmaterial chemisch identisches Produkt umlagert, in welchem die Radioaktivität zu gleichen Teilen in den γ -C-Atomen des O- und C-Allylrestes lokalisiert ist.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.