

Der *O*-Carbomethoxy-*p*-oxybenzaldehyd ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Er schmilzt bei 41–42°. Die Verbindung ist bereits von K. W. Rosenmund<sup>10)</sup> durch katalytische Reduktion des *O*-Carbomethoxy-*p*-oxybenzoylchlorids erhalten, jedoch als eine bereits bei 18.5° schmelzende Substanz beschrieben worden.

**310. Adolf Sonn und Erich Patschke: Zur Kenntnis der Benzol-Substitution. Über den verschiedenen Einfluß einiger Alkyloxy-Gruppen bei der Aldehyd-Synthese mittels Blausäure.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 30. Juni 1925.)

Trotz des sehr großen Materials an Versuchen und Beobachtungen über die „Orientierung“ bei der Substitution von Benzol-Abkömmlingen ist nur sehr wenig bekannt geworden über den Einfluß, welche geringe Unterschiede in der orientierenden Gruppe auf die Reaktion ausüben. So weiß man z. B., daß die Alkyloxy-Gruppe den neu eintretenden Substituenten in die *para*- und *ortho*-Stellung dirigiert; ob und inwieweit aber die einzelnen Alkylreste dabei verschiedenen Einfluß haben, war bisher nicht untersucht. In diesem Sinne haben wir das Verhalten von Resorcin-dialkyläthern mit zwei verschiedenen Alkylgruppen bei der Substitution geprüft, und zwar wählten wir als neu eintretenden Substituenten die nach der Methode von Gattermann<sup>1)</sup> mittels wasserfreier Blausäure und Salzsäure leicht einzuführende Aldehyd-Gruppe, die nach den Beobachtungen Gattermanns stets in die *para*-Stellung zum Alkyloxy-Rest tritt. Eine Bestimmung der Mengenverhältnisse der entstandenen isomeren Aldehyde mußte über die orientierende Kraft der Alkylgruppen im Verhältnis zueinander Aufschluß geben. Eine sterische Behinderung der neu eintretenden Gruppe durch die am Kern vorhandenen Äther-Radikale, die bei etwaiger Verschiedenheit ein falsches Bild der wirklichen Direktionskraft der einzelnen Alkylgruppen geben würde, hielten wir nicht für wahrscheinlich.

Es wurden in Resorcin-monomethyläther die Äthyl-, *n*-Propyl-, Allyl- und Benzyl-Gruppe eingeführt und mit diesen dialkylierten Äthern die Gattermannsche Aldehyd-Synthese mittels Blausäure durchgeführt. Da die Alkylgruppen durch Aluminiumchlorid zum Teil hätten abgespalten werden können, nahmen wir die Kondensation bei Gegenwart von Zinkchlorid vor. Nach dem Zersetzen der Aldimid-Chlorhydrate durch kurzes Aufkochen mit Wasser wurden die Aldehyde über die Natriumbisulfit-Verbindung gereinigt. Oxy-aldehyde durch Verseifung der Äthergruppen waren, soweit es sich um die Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl- und Allyl-Gruppe handelte, nicht oder so gut wie nicht entstanden. Die Ausbeute an Aldehyden betrug im Durchschnitt 50–60% der Theorie.

Zur Bestimmung des Mengenverhältnisses der entstandenen isomeren Aldehyde wurde die Erstarrungspunkt-Methode<sup>2)</sup> angewandt. Die hierzu nötigen reinen gemischt-dialkylierten Resorcylaldehyde

<sup>10)</sup> B. 51, 592 [1918].

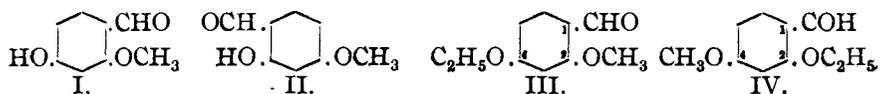
<sup>1)</sup> A. 357, 313 ff. [1907].

<sup>2)</sup> vergl. Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, S. 26 ff.

gewannen wir durch Alkylierung der beiden *O*-Monomethyl-resorcyaldehyde (I und II), deren Aldimid-Hydrochloride bei der Kondensation von Resorcin-monomethyläther in absolut-ätherischer Lösung mit wasserfreier Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Zinkchlorid entstehen, und die sich durch Wasserdampf-Destillation leicht voneinander trennen lassen.

Nach den Ergebnissen der Erstarrungspunkt-Methode — sie zeigte übrigens, daß bei der Aldehyd-Synthese mit den gemischt-dialkylierten Resorcin-äthern das mögliche dritte Isomere, der *vic.* Aldehyd, sich nicht gebildet hatte, da das Eutektikum des Aldehyd-Gemisches mit dem des Gemisches aus den reinen Aldehyden zusammenfiel — bestand beim *O*-Methyl-*O'*-äthyl-resorcin das Aldehyd-Gemisch aus 55 Tln. 2-Methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd (III) und 45 Tln. 4-Methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd (IV). Die beiden isomeren *O*-Methyl-*O'*-propyl-resorcyaldehyde hatten sich im Verhältnis von fast genau 1:1 gebildet, während sich das Gemisch der Aldehyde aus dem Resorcin-methyl-allyl-äther aus 70 Tln. 2-Methyl-4-allyl-resorcyaldehyd (vergl. III) und 30 Tln. 4-Methyl-2-allyl-resorcyaldehyd (vergl. IV) zusammensetzte. Bei den untersuchten Resorcin-äthern ergab sich also eine Abstufung der orientierenden Kraft auf den neu eintretenden Substituenten von der Allyläther-Gruppe über die Äthyl- zur *n*-Propyl- und Methyläther-Gruppe mit dem geringsten Einfluß. Vergleicht man die sogenannte Valenz-Beanspruchung der in diesen Äthergruppen enthaltenden Radikale mit dem Einfluß der entsprechenden Äthergruppen auf die Orientierung des eintretenden Substituenten bei der Aldehyd-Synthese, so zeigt sich, daß diejenige Äthergruppe, deren Sauerstoffatom von seiten ihrer Alkylgruppe die geringste Beanspruchung erfährt, die größte Wirkung ausübt.

Nicht in Einklang mit dieser Regel schien das Verhalten der Benzyläther-Gruppe zu stehen. Da der Benzyl-Rest noch weniger Valenz beansprucht als die Allylgruppe, hätte man erwarten sollen, daß sich bei der Aldehyd-Synthese vorwiegend *O*<sup>2</sup>-Methyl-*O*<sup>4</sup>-benzyl-resorcyaldehyd (vergl. III) gebildet hätte. Dagegen ergab die Bestimmung des oberen Erstarrungspunktes ein Mischungsverhältnis von ungefähr 1 Tl. *O*<sup>2</sup>-Methyl-*O*<sup>4</sup>-benzyl-resorcyaldehyd (vergl. III) mit 1 Tl. *O*<sup>4</sup>-Methyl-*O*<sup>2</sup>-benzyl-resorcyaldehyd (vergl. IV). Neben dem Gemisch dieser Aldehyde, das in einer Ausbeute von 40 % d. Th. erhalten wurde, konnte aber noch eine beträchtliche Menge von Oxy-methoxy-aldehyden gewonnen werden, und zwar wurde neben wenig 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd (II) in der Hauptsache 4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyd (I) isoliert. Da die Benzyläther-Gruppe beim Verkochen des Aldimid-Chlorhydrats verseift worden ist, hat sich in dem unveränderten Aldehyd-Gemisch das Mengenverhältnis der Isomeren zu ungunsten des *O*<sup>2</sup>-Methyl-*O*<sup>4</sup>-benzyl-resorcyaldehyds verschoben. Zu dem oben angeführten Vergleich der Alkyl-Reste konnte demnach die Benzylgruppe nicht mit herangezogen werden.



**Beschreibung der Versuche.**

Resorcin-methyl-benzyl-äther,  $C_6H_4(O.CH_3)^1(O.CH_2.C_6H_5)^3$ .

Die Mischung einer Natriumäthylat-Lösung aus 3 g Natrium und 50 ccm absolut. Alkohol mit 16 g Resorcin-monomethyläther und 20 g Benzylchlorid wurde 4 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Filtrieren destillierte man den Alkohol ab, nahm den Rückstand in Äther aus und schüttelte die Lösung mit verd. Natronlauge und schließlich mit Wasser aus. Nach dem Trocknen wurde der Äther abdestilliert und das zurückbleibende hellgelbe Öl im Vakuum fraktioniert. Bis auf einen kleinen Vorlauf, der in der Hauptsache aus Benzylchlorid bestand, ging es bei 14 mm Druck bei 186° als schwach gelbes Öl über: 20 g. Nach mehrwöchigem Stehen erstarrte der Äther; die Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 31—32°.

0.1948 g Sbst.: 0.561 g  $CO_2$ , 0.1196 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}O_2$  (214.18). Ber. C 78.48, H 6.59. Gef. C 78.57, H 6.87.

**2-Methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd (III).**

Zu einer Lösung von Natriumäthylat aus 0.6 g Natrium und 25 ccm absol. Alkohol gibt man eine Lösung von 4 g 2-Methoxy-4-oxy-benzaldehyd in wenig Alkohol und 6 g Äthylbromid und erhitzt zum Sieden. Die rot gefärbte Lösung scheidet bald Bromnatrium ab. Nach 1 Stde. wurden noch weitere 6 g Äthylbromid hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaktion (nach etwa 2 Stdn.) destilliert man den Alkohol zum großen Teil ab, nimmt das rote Öl in Äther auf und wäscht die Lösung mehrmals mit verd. Natronlauge und schließlich mit Wasser. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine hellbraune, krystallinische Masse, die beim Umlösen aus verd. Alkohol weiße, vierseitige Prismen vom Schmp. 58—59° liefert. Ausbeute 3.1 g.

0.1690 g Sbst.: 0.4134 g  $CO_2$ , 0.1022 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O_3$  (180.15). Ber. C 66.64, H 6.72. Gef. C 66.73, H 6.77.

Der Aldehyd ist leicht löslich in Benzol, Essigester, Alkohol und Äther, schwer in Ligroin, kaum in Wasser.

**4-Methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd (IV).**

Der Aldehyd krystallisiert aus verd. Alkohol in langen, vierseitigen Prismen vom Schmp. 64—65°. Er ist in Benzol, Äther, Alkohol und Essigester leicht, schwer in Ligroin, so gut wie nicht in Wasser löslich.

0.1465 g Sbst.: 0.3571 g  $CO_2$ , 0.0890 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O_3$  (180.15). Ber. C 66.64, H 6.72. Gef. C 66.50, H 6.80.

**2-Methyl-*O*<sup>4</sup>-*n*-propyl-resorcylaldehyd (vergl. III).**

Aus verd. Alkohol wurde der Aldehyd in feinen vierseitigen Prismen von schwach aromatischem Geruch erhalten; er schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 45°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei den vorstehend beschriebenen Verbindungen.

0.2200 g Sbst.: 0.5504 g  $CO_2$ , 0.1485 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O_3$  (194.17). Ber. C 68.01, H 7.17. Gef. C 68.25, H 7.55.

***O*<sup>4</sup>-Methyl-*O*<sup>2</sup>-*n*-propyl-resorcylaldehyd (vergl. IV).**

Der Aldehyd krystallisiert aus verd. Alkohol in vierseitigen Prismen vom Schmp. 37°; er besitzt einen angenehmen Geruch.

0.1567 g Sbst.: 0.3912 g  $CO_2$ , 0.1049 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{14}O_3$  (194.17). Ber. C 68.01, H 7.27. Gef. C 68.12, H 7.49.

*O*<sup>2</sup>-Methyl-*O*<sup>4</sup>-allyl-resorcyaldehyd (vergl. III).

Der Aldehyd krystallisiert aus verd. Alkohol in hellgelben Schuppen, die sich lamellenartig aus vierseitigen Prismen zusammensetzen; sie besitzen einen charakteristischen, angenehmen Geruch und sind in heißem Wasser schwer löslich. Schmp. 47—48°.

0.1620 g Sbst.: 0.4075 g CO<sub>2</sub>, 0.0896 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (192.16). Ber. C 68.72, H 6.30. Gef. C 68.62, H 6.19.

*O*<sup>4</sup>-Methyl-*O*<sup>2</sup>-allyl-resorcyaldehyd (vergl. IV).

Aus verd. Alkohol krystallisiert der Aldehyd in hellgelben, vierseitigen Prismen vom Schmp. 38°. Der Geruch ist ähnlich dem des Isomeren, nur noch intensiver.

0.4090 g Sbst.: 1.0278 g CO<sub>2</sub>, 0.2277 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (192.16). Ber. C 68.72, H 6.30. Gef. C 68.57, H 6.23.

*O*<sup>2</sup>-Methyl-*O*<sup>4</sup>-benzyl-resorcyaldehyd (vergl. III).

Aus verd. Alkohol fällt der Aldehyd in weißen, vierseitigen Prismen vom Schmp. 95° aus.

0.1496 g Sbst.: 0.4088 g CO<sub>2</sub>, 0.0812 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (242.19). Ber. C 74.36, H 5.83. Gef. C 74.55, H 5.93.

*O*<sup>4</sup>-Methyl-*O*<sup>2</sup>-benzyl-resorcyaldehyd (vergl. IV).

Aus verd. Alkohol krystallisiert der Aldehyd in weißen Prismen vom Schmp. 67°.

0.2300 g Sbst.: 0.6240 g CO<sub>2</sub>, 0.1254 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (242.19). Ber. C 74.36, H 5.83. Gef. C 74.02, H 6.10.

## Aldehyd-Synthesen mit Resorcin-methyl-äthyl-äther.

Durch eine Lösung von 7 g Resorcin-methyl-äthyl-äther in 30 ccm trockenem Äther leitete man nach dem Zufügen von 7 g frisch geschmolzenem, feingepulvertem Zinkchlorid und 7 ccm wasserfreier Blausäure (zunächst unter Eiskühlung) trocknen Chlorwasserstoff. Nach einiger Zeit färbte sich die ätherische Lösung blau, und es schied sich bald ein dunkelblaues Öl ab, das über Nacht fest wurde. Nach dem Abgießen des überstehenden Lösungsmittels und Nachwaschen mit trockenem Äther zersetzte man das Aldimid-Chlorhydrat durch Kochen mit Wasser. Es schied sich dabei ein hellbraunes Öl aus, das nach dem Abkühlen mit Äther ausgeschüttelt wurde. Beim Durchschütteln der ätherischen Lösung mit verd. Natronlauge nahm die Lauge nichts auf; es waren demnach Oxy-aldehyde durch Verseifung der Äthergruppen nicht entstanden. Zur Reinigung des Aldehyd-Gemisches wurde es durch mehrstündiges Schütteln der Äther-Lösung mit einer konz. Natriumbisulfit-Lösung in die Bisulfit-Verbindung übergeführt, die teilweise ausfiel. Nach dem Abtrennen der Bisulfit-Lösung vom Äther wurde sie mit verd. Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedenen Aldehyde ausgeäthert und die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb eine hellgelbe Krystallmasse zurück. Die Reste des Äthers wurden durch scharfes Absaugen im Vakuum-Exsiccator über Phosphor-pentoxyd entfernt. Ausbeute 4.6 g = 57% der Theorie.

Oberer Erstarrungspunkt: 34°. Unterer Erstarrungspunkt: 28.4°.

Zur Festlegung der Schmelzkurve des Gemisches aus 2-Methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd (A) und 4-Methoxy-2-äthoxy-benzaldehyd (B) wurden die Erstarrungspunkte folgender Mischungen bestimmt:

6 Tle. A + 2 Tle. B:	Ob. Erstarrungspunkt	48.6°.
6 Tle. A + 4 Tle. B:	„ „	48.6°. Eutektikum: 28.1°.
1 Tl. A + 1 Tl. B:	„ „	30.0°. Eutektikum: 28.2°.

Eine Mischung von 8 Tln. des aus dem Resorcin-methyl-äther erhaltenen Aldehyd-Gemenges mit 1 Tl. A zeigte den oberen Erstarrungspunkt 36.2°; aus der Schmelzkurve<sup>3)</sup> ergab sich demnach, daß das Aldehyd-Gemisch aus 55 % A und 45 % B bestand.

#### Aldehyd-Synthese mit Resorcin-methyl-*n*-propyl-äther.

Die Synthese wurde wie beim niederen Homologen durchgeführt. Das Aldimid-Chlorhydrat erstarrte nicht. Oxyaldehyde waren nicht entstanden. Ausbeute aus 7 g Äther: 4.2 g = 52 % der Theorie.

Oberer Erstarrungspunkt: 16.3°.

Eine Mischung aus 1 Tl. *O*<sup>2</sup>-Methyl-*O*<sup>4</sup>-*n*-propyl-resorcyraldehyd und 1 Tl. *O*<sup>4</sup>-Methyl-*O*<sup>2</sup>-*n*-propyl-resorcyraldehyd zeigte als oberen Erstarrungspunkt: 16.5° und nach Zusatz von dem aus dem Äther gewonnenen Aldehydgemenge: 16.1°.

Die beiden isomeren Aldehyde waren also in einem Verhältnis von annähernd 1:1 entstanden.

#### Aldehyd-Synthese mit Resorcin-methyl-allyl-äther.

Die Ausbeute aus 8 g Äther betrug 4.8 g = 51 % d. Th.; Oxy-aldehyde waren nur in ganz geringer Menge entstanden.

Oberer Erstarrungspunkt: 26.3°.

Eine Mischung von 6 Tln. *O*<sup>2</sup>-Methyl-*O*<sup>4</sup>-allyl-resorcyraldehyd (A) und 2 Tln. des isomeren Aldehyds (B) zeigte als oberen Erstarrungspunkt: 30.0°, und ein Gemisch von 6 Tln. A + 4 Tln. B: 19.1°. Auf Zusatz von 0.3 g des Aldehyds B zu dem bei der Aldehyd-Synthese erhaltenen Gemisch ergab eine Depression auf 21.6°. Nach der Kurve setzte sich das Gemisch aus 70 % *O*<sup>2</sup>-Methyl-*O*<sup>4</sup>-allyl-resorcyraldehyd und 30 % *O*<sup>1</sup>-Methyl-*O*<sup>2</sup>-allyl-resorcyraldehyd zusammen.

#### Aldehyd-Synthese mit Resorcin-methyl-benzyl-äther.

Das Aldimid-Chlorhydrat wurde durch kurzes Aufkochen der wäßrigen Lösung gespalten. Es schied sich ein hellbraunes Öl ab, das ausgeäthert und zur Entfernung der Oxy-aldehyde mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt wurde. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel eine braune, amorphe Masse (1 g) aus. Bei der Wasserdampf-Destillation ging in geringer Menge ein nach Vanillin riechendes Öl über, das in der Vorlage erstarrte; nach dem Schmp. (40°) war es 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd. Die zurückgebliebene Masse war teilweise verharzt. Beim Abkühlen der wäßrigen Lösung fielen schöne, hellbraune Krystalle aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 151° des 4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyds zeigten.

Die Ausbeute an dem Gemisch der *O*-Methyl-*O'*-benzyl-resorcyraldehyde aus 8 g Äther betrug 3.6 g = 40 % der Theorie.

Oberer Erstarrungspunkt: 57.8°. Eutektikum: 43.8°.

<sup>3)</sup> Um Platz zu sparen, sind die Kurven (vergl. Dissertation E. Patschke, Königsherg i. Pr. 1924) nicht wiedergegeben.

6 Tle. *O*<sup>2</sup>-Methyl-*O*<sup>4</sup>-benzyl-resorcyaldehyd (A) + 2 Tle. *O*<sup>4</sup>-Methyl-*O*<sup>2</sup>-benzyl-resorcyaldehyd (B) zeigten als oberen Erstarrungspunkt: 79.0° und als Eutektikum: 43.8°. 6 Tle. A + 4 Tle. B: 69.5° und 43.7°. 6 Tle. A + 6 Tle. B: 59.0° und 43.7°.

Eine Mischung von 5 Tln. des aus dem Äther erhaltenen Aldehydgemenges mit 1 Tl. B ergab als oberen Erstarrungspunkt: 50.5°.

Nach der Kurve bestand das Gemisch der Aldehyde aus dem Resorcin-methylbenzyläther aus 51 % *O*<sup>4</sup>-Methyl-*O*<sup>2</sup>-benzyl-resorcyaldehyd und 49 % *O*<sup>2</sup>-Methyl-*O*<sup>4</sup>-benzyl-resorcyaldehyd.

### 311. Erwin Ott und Heinrich Finken: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. August 1925.)

Bei der Weiteruntersuchung des vor 3 Jahren beschriebenen Dibrommalonitrils<sup>1)</sup> fiel uns die ganz außerordentliche Leichtigkeit auf, mit der dieses Nitril unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Dibromcyanacetamid übergeführt werden kann. Schüttelt man das im Vakuum destillierte Nitril mit verdünnter Sodalösung in der Kälte, so erstarrt es nach kurzer Zeit völlig unter Übergang in das Dibromcyanacetamid, dessen Schmelzpunkt wir bei 123–124° fanden, also etwas höher als Hesse angibt, der es durch Bromierung von Cyanacetamid erhielt<sup>2)</sup>. Es erweist sich durch Mischprobe als identisch mit dem krystallinischen Nebenprodukt, das man bei der Bromierung des Malonitrils in wäßriger Lösung in kleinen Mengen erhält, und das von Hesse für das Dinitril selbst gehalten wurde, während es in der letzten Mitteilung irrtümlicherweise als Dibrombernsteinsäurenitril formuliert worden war, obwohl der festgestellte Kohlenstoff-Gehalt gar nicht damit übereinstimmte. Diese Unstimmigkeit fällt nunmehr hinweg, indem die damalige Gesamtanalyse mit der Formel des Dibromcyanacetamids völlig im Einklang steht. Dasselbe gilt für das bei der Chlorierung des Malonitrils entstehende Nebenprodukt vom Schmp. 91°, das in entsprechender Weise als Dichlorcyanacetamid zu formulieren ist. Bei der Verseifung durch Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 100° liefert das Dibromcyanacetamid unter Kohlensäure-Abspaltung reines Dibromacetanitril, womit die entgegenstehende Angabe von H. Schlikker berichtigt wird.

<sup>1)</sup> E. Ott und B. Löpmann, B. 55, 1256 [1922].

<sup>2)</sup> B. C. Hesse, Am. 18, 725 [1896].