

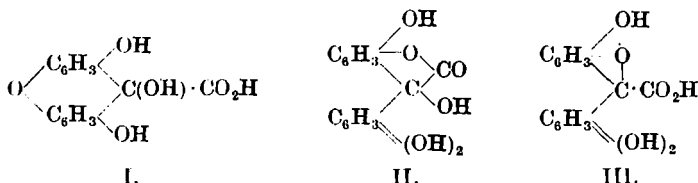
### 37. Ernst Schraufstätter: Über Benzile, III. Mitteil.\*): Eine neue Synthese von Resorcil.

[Aus dem Laboratorium Dr. R. Pfleger, Erlangen.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1947.)

Eine schon vor längerer Zeit von A. Michael beschriebene, aus Oxalsäurediäthylester, Resorcin und Natriumäthylat hergestellte Verbindung, deren Konstitution noch unbekannt war, konnte als Resorcil identifiziert werden. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

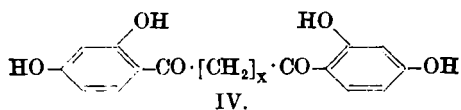
Bei der Einwirkung von Oxalsäurediäthylester auf Resorcin in absolut-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat hatte bereits A. Michael<sup>1)</sup> eine blaßgelbe Verbindung vom Schmp. 256° (Zers.) erhalten. Die Analyse stimmte auf die Summenformel  $C_{14}H_{10}O_6$  und Michael nahm an, daß der Verbindung eine der folgenden Strukturen (I—III) zukomme, ohne jedoch irgendwelche Beweise für diese Konstitutionen erbringen zu können.



Später wurde von I. Tingle und L. O. Byrne<sup>2)</sup> unter ähnlichen Bedingungen ein mit der von Michael hergestellten Verbindung identisches Produkt vom Schmp. 258° (Zers.) erhalten. Es wurden von diesen Autoren jedoch keinerlei Angaben über die Konstitution der Verbindung gemacht.

Es ist bereits seit langem bekannt, daß aus Oxalsäure und Resorcin durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure ein roter Farbstoff, das sog. „Corallin“ entsteht. P. Gukassianz<sup>3)</sup> fand im „Corallin“ ein hellgelbes amorphes Nebenprodukt, dessen Konstitution er aber nicht aufklären konnte. Bei Nacharbeitung dieser Versuche konnte zwar die beschriebene Verbindung in geringer Menge erhalten werden, sie erwies sich jedoch als nicht identisch mit Resorcil.

Da bereits bekannt war, daß aus Korksäure sowie deren höheren Homologen und Resorcin, in Gegenwart von Zinkchlorid die entsprechenden Diketone (IV) in guten Ausbeuten erhalten werden<sup>4)</sup>, wurden auch Versuche mit Oxalsäure, Resorcin und Zinkchlorid unternommen. Bei keinem der Versuche konnte jedoch die Bildung von Resorcil nachgewiesen werden.



Dagegen gelang die Darstellung von Resorcil aus Oxalsäurediäthylester, Resorcin und Natriumäthylat unter ähnlichen Versuchsbedingungen, wie sie von Tingle und Byrne<sup>2)</sup> angegeben worden sind. Zweifellos handelt es sich

\* ) II. Mitteil.: B. 81, 235 [1948].

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 35, 510 [1887].

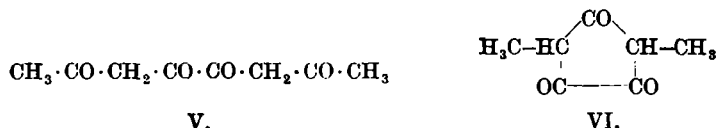
<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 25, 496 [1903].

<sup>3)</sup> B. 11, 1185 [1878].

<sup>4)</sup> J. v. Braun, E. Anton u. F. Meyer, B. 74, 1772 [1941].

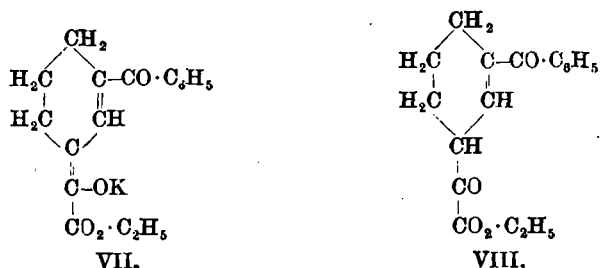
auch bei dem von den genannten Autoren sowie dem von Michael<sup>1)</sup> erhaltenen Produkt um Resorcil.

Es ist schon eine Reihe von Arbeiten bekannt, aus denen hervorgeht, daß der Oxalsäurediäthylester zum Aufbau von Diketonen dienen kann. So erhielten L. Claisen und N. Stylos<sup>5)</sup> aus Aceton und Oxalsäurediäthylester Oxalyldiaceton (V). L. Claisen und

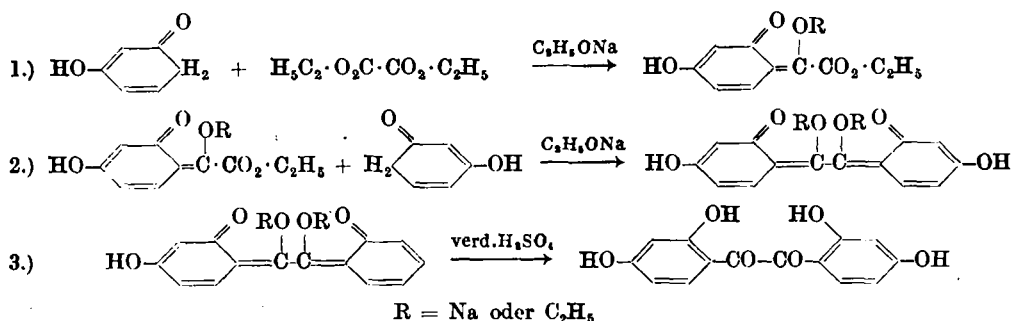


Th. Ewan<sup>6)</sup> konnten mittels Oxalsäurediäthylesters das 1.3-Dimethyl-cyclopentantrion-(2.4.5) (VI) synthetisieren.

Von weiteren Arbeiten in dieser Richtung wäre noch die Umsetzung von Tetrahydrobenzophenon mit Oxalsäurediäthylester bei Gegenwart von Kaliumäthylat zu erwähnen<sup>7)</sup>. Es entsteht zuerst die Verbindung VII, die dann durch Ansäuern in die Verbindung VIII übergeht.



Das Resorcil dürfte bei der hier beschriebenen Reaktion wahrscheinlich in der tautomeren Carbonylform reagieren, wie dies z.B. bei der Einwirkung von Salpetriger Säure der Fall ist. Man kann also bei der Darstellung von Resorcil aus Oxalsäurediäthylester und Resorcil folgende Reaktionsstufen annehmen:



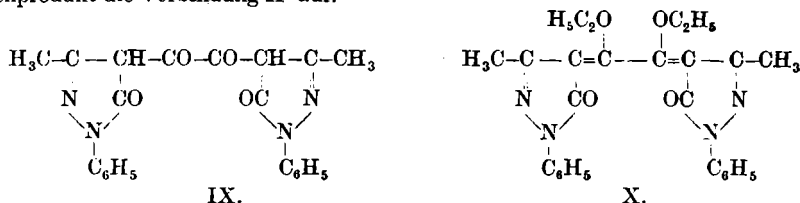
In diesem Reaktionsschema ist R wahrscheinlich Natrium und die Umsetzung der 1. Reaktionsstufe wird analog der oben erwähnten Synthese von R. E. Christ und R. C. Fuson<sup>7)</sup> verlaufen.

<sup>5)</sup> B. 21, 1142 [1888].

<sup>6)</sup> A. 234, 247 [1895].

<sup>7)</sup> R. E. Christ u. R. C. Fuson, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 893 [1937].

Es wäre allerdings auch möglich, daß an Stelle des Natriums die Äthylgruppe anzunehmen ist, ähnlich wie dies G. Perroncito<sup>8)</sup> bei der Darstellung des Bis-[3-methyl-5-oxo-1-phenyl-pyrazolyl-(4)]-diketons (IX) nachweisen konnte. Hierbei tritt als Zwischenprodukt die Verbindung X auf.



Da diese Reaktion ohne Natrium- oder Kaliumäthylat durchgeführt wurde, und außerdem der Übergang der Verbindung X in die Verbindung IX nur durch eine anschließende Verseifung möglich ist, so dürfte dieser Reaktionsablauf bei der Darstellung von Resorcil kaum in Frage kommen.

### Beschreibung der Versuche.

Von mehreren Versuchen war die folgende Vorschrift die beste: 22 g Resorcil und 14.6 g Oxalsäurediäthylester werden in 100 ccm Petroläther gelöst und dann 4.6 g Natriumdraht zugefügt. Man läßt nun innerhalb 2 Stdn. 50 ccm absol. Alkohol zutropfen. Nach 4-tägig. Stehenlassen wird Wasser zugefügt und vom Petroläther abgetrennt. Die wäßr. Schicht wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Dieser gibt, mehrmals aus 80-proz. Essigsäure umkrystallisiert, blaßgelbstichige Nadeln vom Schmp. 262° (Zers.); Ausb. 4.5 g (= 18% d.Th.). Die Ausbeute schwankt allerdings sehr und ist weitgehend von der Wasserfreiheit aller Reagenzien abhängig.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$  (274.2) Ber. C 61.31 H 3.68 Gef. C 61.58 H 3.84.

Die Verbindung erwies sich in ihrem Lösungsvermögen, ihrer tiefgelben Lösungsfarbe in verd. Lauge, ihrem polarographischen Verhalten und der Bildung des Tetramethyläthers vollkommen identisch mit dem nach der Dicyansynthese gewonnenen Resorcil.

## 38. Karl Dimroth und Otto Lüderitz: Über die Ultraviolettabsorption $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone und ihrer Semicarbazone.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium, Göttingen.]

(Eingegangen am 31. Juli 1947.)

Es wurde festgestellt, daß die manchmal aufgefundenen Ausnahmen von der sonst allgemein gültigen Gesetzmäßigkeit, wonach beim Übergang einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung in deren Semicarbazone eine Absorptionsverschiebung von etwa 25–35  $\mu$  zum Langwelligen eintritt, darauf zurückzuführen sind, daß in diesen Fällen nicht die normalen Semicarbazone sondern Pyrazolin-Derivate entstehen. Die Abhängigkeit der Pyrazolinbildung vom Bau des Moleküls wurde bei einigen ungesättigten Ketonen der Cyclohexanreihe untersucht.

$\alpha,\beta$ -Ungesättigte Carbonylverbindungen können in ausgezeichneter Weise durch ihre Ultraviolettabsorptionsspektren charakterisiert<sup>1)</sup> und in ihrer Konstitution festge-

<sup>8)</sup> Gazz. chim. Ital. **67**, 158 [1937].

<sup>1)</sup> W. Menschick, J. Page u. K. Bossert, A. **495**, 225 [1932].