

## Thermolyse von Acetoxy-alkylbenzolen und Hydroxy-alkylbenzolen

Walter Vetter, Gottfried Schill\* und Clemens Zürcher

Physikalische Abteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, und Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21\*

Eingegangen am 7. September 1973

Die Thermolyse von langkettigen Acetoxy-alkylbenzolen und Hydroxy-alkylbenzolen bei 340–350°C liefert in einer vermutlich radikalisch ablaufenden Reaktion Produkte, in denen Acetoxy- bzw. Hydroxygruppen und/oder Alkylreste durch Wasserstoff ersetzt sind (Tab. 1, 2). Die Ausbeuten sind von der Art, der Anzahl und der Stellung der Substituenten am Benzolkern abhängig. Die Thermolyse der Dialkyl-hydroxybenzole **14** und **20** ergibt zusätzlich Trialkyl-hydroxybenzole, die durch Übertragung von Alkyl-Radikalen entstehen.

### Thermolysis of Acetoxy-alkylbenzene and Hydroxy-alkylbenzene Derivatives

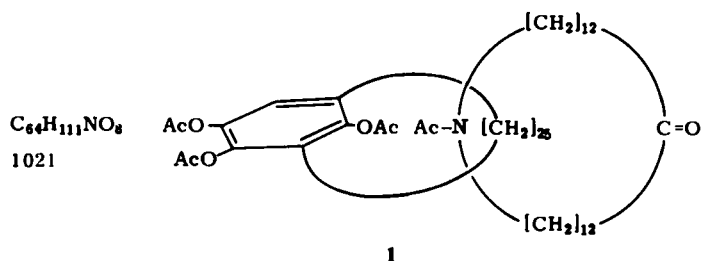
The thermolysis of long chain acetoxy-alkylbenzene and hydroxy-alkylbenzene derivatives at 340–350°C affords, probably *via* a radical reaction, products in which acetoxy or hydroxy groups and/or alkyl residues are substituted by hydrogen (tables 1, 2). The yields vary with type, number, and position of substituents on the benzene ring. The thermolysis of hydroxy-dialkylbenzene derivatives **14** and **20** gives in addition hydroxy-trialkylbenzene derivatives formed by transfer of alkyl radicals.

Das Massenspektrum des Catenans **1** zeigt bei  $m/e$  1021 den Peak des Molekül-Ions und bei den Massenzahlen 979, 937 und 895 Peaks von Fragment-Ionen, die durch den aufeinanderfolgenden Verlust von ein, zwei und drei Molekülen Keten entstehen<sup>1)</sup>. Daneben finden sich weitere Peaks bei  $m/e$  963, 935, 933, 921, 919, 893, 891, 879 und 871, deren Ursprung, wie wir vermuteten, in thermischen Prozessen zu suchen ist. Für diese Annahme spricht, daß bei einer Erhöhung der Temperatur in der Ionenquelle auf 300°C sowie mit der Verlängerung der Erhitzungsdauer die Intensität dieser Peaks im Verhältnis zu den „regulären“ Peaks zunimmt. Der Peak bei  $m/e$  879 wird bei längerer Verweilzeit der Verbindung **1** in der Ionenquelle bei 300°C zum Basispeak des Spektrums.

Von den genannten Peaks geben besonders die Linien bei  $m/e$  963, 921 und 879 einen Hinweis auf thermische Reaktionen, da sie formal durch Verlust eines Bruchstückes mit 16 Masseneinheiten aus der jeweiligen nach Kettenverlust sich bildenden phenolischen Zwischenstufe entstehen. Die Struktur und das Massenspektrum des Catenans **1** machen es wahrscheinlich, daß thermische Prozesse in demjenigen Makrocyclus auftreten, welcher Acetoxygruppen als Strukturelemente besitzt.

Die Thermolyse von Phenolacetaten und Phenolen ist bei Temperaturen, wie sie zur Verdampfung von **1** im Massenspektrometer erforderlich sind, bisher nicht unter-

<sup>1)</sup> W. Vetter und G. Schill, Tetrahedron **23**, 3079 (1967).



sucht worden. Auch über das thermische Verhalten bei noch höheren Temperaturen liegen nur vereinzelte Untersuchungen vor. Phenolacetat ist bis 535°C stabil<sup>2)</sup>. Erhitzt man auf 625°C, so erhält man Phenol und in 84proz. Ausbeute Keten. Die drei isomeren Kresole ergeben bei der Pyrolyse oberhalb von 760°C als Hauptcrackprodukte Phenol, Benzol und Toluol<sup>3)</sup>. In analoger Weise liefern 2,4-Dimethyl- und 3,4-Dimethylphenol als Hauptbestandteile *o*- und *p*-Kresol bzw. *m*-Kresol, Benzol sowie *m*- bzw. *o*-Xylol. Durch Destillation oder Erhitzen von 3-Pentadecylbrenzcatechin (Hydrourushiol) auf 350–400°C im geschlossenen Rohr erhält man neben anderen nicht aufgeklärten Produkten Brenzcatechin<sup>4)</sup>. In älteren Arbeiten über die Thermolyse von Phenolestern höherer Fettsäuren bei 300–320°C wird nur über die Bildung von Phenol aus dem aromatischen Teil des Moleküls berichtet<sup>5)</sup>.

Wir haben zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von langkettigen Mono- und Dialkylphenolacetaten und Mono- und Dialkylphenolen die in den Tab. 1 und 2 aufgeführten Verbindungen synthetisiert (siehe exp. Teil). Diese Substanzen weisen sowohl hinsichtlich der Länge als auch der Positionen der Alkylreste weitgehende Analogien mit dem Phenolacetatring des Catenans 1 auf. Deshalb sollte man aus der Thermolyse dieser Modellverbindungen Rückschlüsse auf das thermische Verhalten von 1 ziehen können.

Wir haben die einzelnen Verbindungen 2–24 Stunden auf 340–350°C erhitzt. Diese Temperatur ist etwas höher als sie zur Verdampfung des Catenans 1 im Massenspektrometer erforderlich ist. In Vorversuchen hatte sich jedoch gezeigt, daß die Thermolyse bei 300°C unbequem langsam abläuft. Die Ergebnisse der Thermolyse der Alkylphenolacetate sind in Tab. 1, diejenigen der Alkylphenole in Tab. 2 zusammengestellt.

### Thermolyse von Alkylphenolacetaten

Bei allen der Thermolyse unterworfenen Alkylphenolacetaten wurden Reaktionsprodukte gebildet, die neben Ausgangsmaterial in erheblicher Menge phenolische Bestandteile enthalten. Die Ursache für die Bildung von Phenolen dürfte in der thermischen Abspaltung von Keten liegen<sup>2)</sup>; sie läuft bei den vorliegenden Verbindungen bei bemerkenswert niedriger Temperatur ab. Zur leichteren chromatographischen Auftrennung wurde das gesamte Reaktionsgemisch jeweils nachacetyliert.

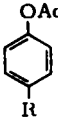

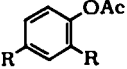
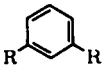
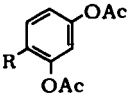
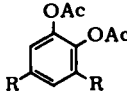
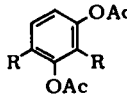
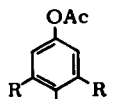
<sup>2)</sup> C. D. Hurt und F. H. Blunk, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2419 (1938).

<sup>3)</sup> B. W. Jones und M. B. Neworth, Ind. Eng. Chem. **44**, 2872 (1952).

<sup>4)</sup> R. Majima und J. Nakamura, Ber. Deut. Chem. Ges. **46**, 4080 (1913).

<sup>5)</sup> S. Skraup und F. Nieten, Ber. Deut. Chem. Ges. **57**, 1294 (1924).

Tab. 1. Thermolyse von Alkylphenolacetaten, R =  $-\text{[CH}_2\text{]}_{11}-\text{CH}_3$ ; Ac =  $\text{COCH}_3$ 

Alkylphenolacetat	Reaktions- produkte	Zeit (h)	Ausb. (%)	Identifi- zierung
 2	 3	$\left[ \begin{array}{l} 4 \\ 24 \end{array} \right.$	$\left[ \begin{array}{l} \text{Spur} \\ 0.2 \end{array} \right.$	$\left[ \begin{array}{l} \text{a, b)} \\ \text{a, b)} \end{array} \right.$
 4	 5	$\left[ \begin{array}{l} 4 \\ 24 \end{array} \right.$	$\left[ \begin{array}{l} 0.3 \\ 0.9 \end{array} \right.$	$\left[ \begin{array}{l} \text{a, b)} \\ \text{a, b)} \end{array} \right.$
 6	$\left[ \begin{array}{l} \text{Structure 2} \\ \text{Structure 7} \end{array} \right.$	8	< 1	b, c)
 8	$\left[ \begin{array}{l} \text{Structure 4} \\ \text{Structure 9} \end{array} \right.$	8	7.6	b, c, d)
 10	4	8	nicht nachweisbar	f)
 11	9	8	nicht nachweisbar	b)

a) Identifizierung und Ausbeutebestimmung durch Vergleich mit einer authentischen Probe im Gaschromatogramm.

b) Dünnschichtchromatographischer Vergleich mit einer authentischen Probe.

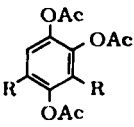
c) Massenspektrum.

d) NMR-Spektrum.

e) Zusatz einer 6fach molaren Menge Toluol.

f) Identisches IR-Spektrum mit einer authentischen Probe.

Tab. 1 (Fortsetzung)

 <b>12</b>	$\left[ \begin{array}{c} \mathbf{8} \\ \mathbf{10} \\ \mathbf{11} \end{array} \right]$	2	24	b, c, d)					
					<b>12</b>	<b>8,10,11</b>	4	30-37	b, c, d)
					<b>12''</b>	<b>8,10,11</b>	4	22	b, d)

Aus Tab. 1 ersieht man, daß bei der Thermolyse von Alkylphenolacetaten eine oder mehrere Acetoxygruppen durch Wasserstoff substituiert werden. Die Ausbeuten an desacetoxylierten Produkten steigen mit der Dauer der Thermolyse erwartungsgemäß an. Die Anzahl und die Art der Substituenten sowie ihre Stellung am Benzolkern beeinflussen entscheidend die Ausbeute. Je höher die Anzahl der Alkylgruppen ist, um so höher ist die Ausbeute an desacetoxylierten Produkten. Eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Zahl der Acetoxygruppen ist dagegen nicht in gleichem Maße ersichtlich. Von erheblicher Bedeutung ist dagegen die Stellung der Substituenten am Benzolkern, wie ein Vergleich der Verbindungen **8**, **10** und **11** zeigt. Während wir bei den Phenolacetaten **10** und **11** keine desacetoxylierten Produkte nachweisen konnten, ergibt **8** in 7.6proz. Ausbeute die desacetoxylierten Verbindungen **4** und **9**. Bemerkenswert ist, daß bei der Thermolyse von 1,2,4-Triacetoxy-3,5-didodecylbenzol (**12**) jede der drei im Molekül vorhandenen Acetoxygruppen durch Wasserstoff substituiert wird, unabhängig davon, in welcher Position sie sich befindet. Thermolysiert man **12** in Gegenwart von Toluol<sup>6)</sup>, so erhält man keine Ausbeutesteigerung. Unter diesen Bedingungen sollten sich gebildete Radikale leichter mit Wasserstoff absättigen lassen.

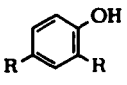
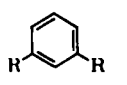
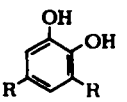
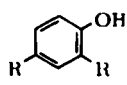
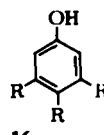
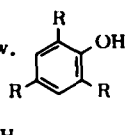
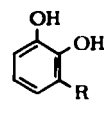
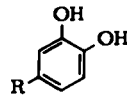
An niedermolekularen Thermolyseprodukten konnten am Beispiel des Triacetates **12** nach 5 min Erhitzen auf 310°C im geschlossenen Röhrchen unter Stickstoff massenspektrometrisch Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Aceton und Essigsäure nachgewiesen werden.

### Thermolyse von Alkylphenolen

Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, liefert die Thermolyse der Alkylphenole weitgehend analoge Ergebnisse wie die der Alkylphenolacetate. In den meisten Fällen wird jedoch neben Ausgangsmaterial und verharzten Produkten eine höhere Ausbeute an dehydroxylierten Verbindungen erhalten. Besonders bemerkenswerte Ergebnisse zeigt die Thermolyse des 3,5-Didodecylbrenzcatechins (**14**) und des 2,4-Didodecylresorcins (**20**). Im ersten Fall konnten neben den dehydroxylierten Verbindungen **13** und **15** die beiden Monododecylbrenzcatechine **18** und **19** — **18** jedoch in nicht völlig reiner Form — isoliert werden. Daneben entstand ein Tridodecylphenol, dem aufgrund der

<sup>6)</sup> M. Szwarc, B. N. Gosh und A. H. Sehon, J. Chem. Phys. **18**, 1142 (1950).

Tab. 2. Thermolyse von Alkylphenolen,  $R = \text{---}[\text{CH}_2]_{11}\text{---CH}_3$ 

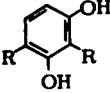
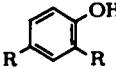
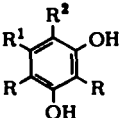
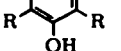
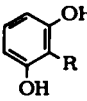
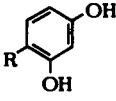
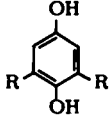
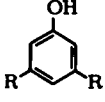
Alkylphenol	Reaktions- produkte	Zeit (h)	Ausb. (%)	Identifi- zierung				
 13	 5	4	0.2	a, b)				
		24	0.7	a, b)				
 14	 13	8	6.9-9.2	b, d)				
			 16	bzw.	 17	9.2-9.7	c, d, f)	
						 18	3-4	b, c)
							 19	1.8

Elementaranalyse, des NMR- und Massenspektrums die Struktur **16** oder **17** zukommen muß. In entsprechender Weise entstehen aus **20** die beiden Monoalkylresorcine **23** und **24** sowie ein Tridodecylresorcin, dem wiederum aufgrund der Elementaranalyse, des NMR- und Massenspektrums die Struktur **21** oder **22** zuzuordnen ist. Während die Verbindungen **23** und **24** durch Abspaltung von Dodecylresten gebildet werden, entstehen **16** bzw. **17** und **21** bzw. **22** durch Substitution des aromatischen Kernes durch Dodecyl-Radikale. Das Tridodecylphenol **16** bzw. **17** bildet sich entweder durch Alkyl-Substitution und nachfolgende Enthydroxylierung oder in umgekehrter Reaktionsfolge. Das entsprechende Zwischenprodukt, ein Tridodecylbrenzcatechin, konnten wir bisher nicht isolieren.

### Diskussion

Die Ergebnisse der Thermolyse der Alkylphenolacetate und der entsprechenden Alkylphenole zeigen weitgehende Analogien. Da bei der Thermolyse der Alkylphenolacetate ebenfalls Alkylphenole entstehen, kann aufgrund des vorliegenden

Tab. 2 (Fortsetzung)

	20					
	13				Spur	b)
	21: R <sup>1</sup> = H R <sup>2</sup> = R					
	22: R <sup>1</sup> = R R <sup>2</sup> = H				2,9-3,8 <sup>g)</sup>	c, d, f)
	23			8	5.1	c, d, f)
	24				1.4	b, e)
	25					
	15			8	Spur	b)

a) Ausb. gaschromatographisch bestimmt durch Vergleich mit einer authentischen Probe.

b) Dünnschichtchromatographischer Vergleich mit einer authentischen Probe.

c) Massenspektrum.

d) NMR-Spektrum.

e) Identisches IR-Spektrum mit einer authentischen Probe.

f) Elementaranalyse.

g) Ausb. maximal 50%.

Versuchsmaterials nicht entschieden werden, ob die Desacetoxylierung direkt oder nach vorhergehender Abspaltung von Keten über die Alkylphenole verläuft. Die höhere Ausbeute an dehydroxylierten Produkten bei der Thermolyse der Alkylphenole liefert einen Hinweis für das Auftreten dieser Verbindungen als Zwischenstufen.

Für die Pyrolyse von methylsubstituierten Phenolen oberhalb von 750°C wurde folgender Mechanismus postuliert<sup>3)</sup>: In einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird eine C-H-Bindung einer Methylgruppe homolytisch zu einem Hydroxybenzyl-Radikal und einem Wasserstoff-Atom gespalten. Das Wasserstoff-Atom hat die

Möglichkeit, ein zweites Molekül auf dreierlei Weise anzugreifen: a) unter „Komplexbildung“, gefolgt vom Austritt einer Methylgruppe und Bildung von Phenol, b) durch hydrierende Homolyse einer Aryl-OH-Bindung unter Bildung von Wasser und einem Toly-Radikal, c) unter Bildung von molekularem Wasserstoff und einem neuen Toly-Radikal. Das unter b) gebildete energiereiche Toly-Radikal führt unter Wasserstoffabstraktion zu Toluol.

Der vorgeschlagene Mechanismus kann die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung nur teilweise erklären. Die Thermolyse der drei isomeren Diacetydidodecylbenzole **8**, **10** und **11** sowie der drei Dihydroxydidodecylbenzole **14**, **20** und **25** müßte zu Spaltprodukten in jeweils vergleichbarer Menge führen. Der Zusatz von Toluol beim Triacetydidodecylbenzol **12** sollte ebenfalls eine höhere Ausbeute an dehydroxylierten Produkten liefern, da entstehende Aryl-Radikale sich durch das höhere Angebot an benzylständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen leichter durch Wasserstoffabstraktion absättigen können<sup>6)</sup>. Schließlich vermag der vorgeschlagene Mechanismus nicht die Bildung der Tridodecylbenzolderivate **16** bzw. **17** und **21** bzw. **22** erklären.

Wir nehmen deshalb an, daß bei 340–350°C Aryl-Sauerstoff-Bindungen und Aryl-Alkyl-Bindungen unspezifisch homolytisch gespalten werden, obgleich die Bindungsdissoziationsenergien dieser beiden Bindungen normalerweise höher sind als die einer benzylständigen C-H-Bindung mit 85 kcal<sup>7)</sup>. Für den vorgeschlagenen Mechanismus spricht besonders die Übertragung von Dodecylresten bei der Thermolyse der Dihydroxydidodecylbenzole **14** und **20**. Die homolytische Spaltung wird bei höher substituierten Benzol-Derivaten erleichtert, da das entstehende Phenyl-Radikal durch die noch vorhandenen Substituenten am Benzolkern stabilisiert wird. Die entstehenden Phenyl- und Alkyl-Radikale können sich durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms oder möglicherweise durch Kombination mit Dodecyl-Radikalen unter Bildung der Endprodukte absättigen. Die Dodecyl-Radikale substituieren außerdem vorhandene aromatische Kerne, was zur Bildung der Tridodecyl-Verbindungen **16** bzw. **17** und **21** bzw. **22** führt. Über die Substitution von aromatischen Verbindungen durch Alkyl-Radikale ist schon mehrfach berichtet worden<sup>8)</sup>. Zur Klärung der Frage, ob für die in stark unterschiedlichem Ausmaß verlaufende Thermolyse der stellungsisomeren Diacetoxy- und Dihydroxy-didodecylbenzole elektronische oder sterische Einflüsse bestimmend sind, bedarf es weiterer Untersuchungen.

### Folgerungen

Die geschilderten Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß auch bei der Verdampfung des Catenans **1** in der Ionenquelle des Massenspektrometers bei 300°C neben der Abspaltung von Keten thermische Desacetoxylierungen und/oder Dehydroxylierungen ablaufen, welche zum Auftreten der Peaks in Abständen von 16 Masseneinheiten von den jeweiligen phenolischen Produkten, also bei  $m/e$  963, 921 und 879, führen. Etwaige Produkte, die durch Spaltung einer Aryl- $\text{CH}_2$ -Bindung entstehen, führen zu einer Zerstörung der Catenan-Struktur und lassen sich naturgemäß im

<sup>7)</sup> S. W. Benson, J. Chem. Educ. **42**, 502 (1965).

<sup>8)</sup> Literaturübersicht: W. A. Pryor, Free Radicals, S. 224ff., Mc Graw-Hill Inc., New York 1966.

Massenspektrum nur im tieferen Massenbereich erkennen, wo sie von den normalen Fragmenten nur schwer zu unterscheiden sind. Die weiteren im oberen Massenbereich auftretenden Peaks bei  $m/e$  935, 933, 919, 893 und 891 mit Abständen von zwei und vier Masseneinheiten von den jeweiligen durch Ketenabspaltung entstehenden Bruchstücken dürften ihren Ursprung in Dehydrierungsreaktionen haben. Diese Annahme erscheint plausibel, da die entstehenden Radikale sich durch Abstraktion eines Wasserstoff-Atoms stabilisieren und somit Dehydrierungsreaktionen einleiten können.

Für die Unterstützung der Untersuchungen danken G. S. und C. Z. der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer „Infracord“, die NMR-Spektren mit den Geräten der Fa. Varian A 60 und A 60 D aufgenommen. Zur Aufnahme der Massenspektren bei 70 eV/100  $\mu$ A diente das MS-9-Gerät der Fa. AEI, Manchester, in dessen Ionenquelle die Proben direkt eingeführt wurden. Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit dem Gerät der Fa. Varian, Aerograph 1800, ausgeführt. Es wurde eine mit Silikonkautschuk beschichtete Säule vom Typ SE 30 verwendet. Die Arbeitstemperatur betrug 200 und 300°C. Als Trägergas diente Wasserstoff, als Lösungsmittel Toluol. — Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — Zur Säulenchromatographie wurde das Kieselgel der Fa. Macherey, Nagel und Co., Düren, und Aluminiumoxid standardisiert nach Brockmann, Akt.-Stufe II–III (Merck), für die Dünnschichtchromatographie „Kieselgel GF<sub>254</sub> nach Stahl für Dünnschichtchromatographie“ und „Aluminiumoxid, basisch für Dünnschichtchromatographie“ (Woelm) benutzt. — Falls nicht anders erwähnt, wurde Petroläther vom Sdp. 60–70°C als Laufmittel verwendet.

*Allgemeine Ausführung der Thermolyseversuche:* Die Substanzen werden in der angegebenen Menge in einer Ampulle von 15 cm Länge und 1 cm Innendurchmesser für die angegebene Dauer in einem Bombenofen auf 340–350°C erhitzt. Die mehr oder weniger dunkelgefärbten Reaktionsprodukte werden, gegebenenfalls nach vorheriger Acetylierung mit Zink/Acetanhydrid/Triäthylamin, in der angeführten Weise chromatographiert. Die Identifizierung der Thermolyseprodukte ergibt sich aus den Tab. 1 und 2.

### Thermolyse der Alkylphenolacetate

*1-Acetoxy-4-dodecylbenzol (2):* Einwaage 304.4 mg (1 mmol); Thermolysedauer 4 h. Durch Chromatographie des viskosen schwarzbraunen Rückstandes an Kieselgel mit Petroläther werden 5.4 mg farbloses Öl als Vorlauf abgetrennt. Im DC und GC sind Spuren von 3 zu erkennen,  $R_F$  0.6 (Kieselgel/Petroläther).

Nach einer Thermolysedauer von 24 h werden nach gleicher Aufarbeitung 4.2 mg farbloses Öl erhalten. Die gaschromatographische Auftrennung ergibt 0.7 mg (0.25%) 3 (bez. auf 2).

*1-Acetoxy-2,4-didodecylbenzol (4):* Einwaage 354.6 mg (0.75 mmol); Thermolysedauer 4 h. Durch Chromatographie des orangeroten Rückstandes (350 mg) an Kieselgel mit Petroläther werden 4.6 mg farbloses Öl als Vorlauf isoliert. Ausb. an 1,3-Didodecylbenzol (5): 0.93 mg (0.3%), gaschromatographisch bestimmt;  $R_F$  0.65 (Kieselgel/Petroläther). Nach einer Thermolysedauer von 24 h werden nach gleicher Aufarbeitung 9.4 mg farbloses Öl erhalten. Ausb. an 5: 2.8 mg (0.9%).

*2,4-Diacetoxy-1-dodecylbenzol (6):* Einwaage 978.7 mg (2.7 mmol); Thermolysedauer 8 h. Das Rohprodukt, 950 mg schwarzbraunes Öl, wird in 50 ml Acetanhydrid und 50 ml absol.



Benzol mit 4 g Zinkstaub unter Rühren 15 min rückfließend erhitzt. Man gibt nochmals 4 g Zinkstaub und 5 ml Triäthylamin zu, erhitzt weitere 40 min rückfließend, filtriert, rührt die org. Phase 15 h mit Wasser, äthert aus, wäscht die org. Phase mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser, trocknet und dampft ein. Der Rückstand, 1.1 g rotes Öl, wird an Kieselgel mit Petroläther/Äther (8:1) chromatographiert. Man eluiert die Produkte mit einem  $R_F$ -Wert  $> 0.4$ . Aus dem erhaltenen gelbroten Öl, 20 mg, werden durch erneute chromatographische Trennung an Kieselgel 7.6 mg gelbes Öl isoliert, das aufgrund des Dünnschichtchromatogramms und des Massenspektrums neben Verunreinigungen unbekannter Konstitution die Verbindung **2** und/oder **7** enthält. Ausb.  $< 1\%$ .  $R_F$  von **2**: 0.47, von **7**: 0.47 (Kieselgel, Petroläther/Äther 8:1).

Massenspektrum des Gemisches, signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 304 (M, 14), 302 (5), 276 (21), 262 (M -  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 19), 260 (M - 2H -  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 59), 149 (39), 147 (100), 121 (45), 107 (M -  $\text{CH}_2\text{CO}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ , 36).

*1,2-Diacetoxy-3,5-didodecylbenzol* (**8**): Einwaage 796 mg (1.5 mmol); Thermolysedauer 8 h. Das Rohprodukt, 760 mg zähes schwarzes Öl, wird, wie vorstehend beschrieben, reduktiv acetyliert und an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (2:1) chromatographiert. Nach Abtrennung der an der Front laufenden Verunreinigungen, 80 mg gelbes Öl, werden die Substanzen mit  $R_F > 0.3$ , 100 mg gelbrotes Öl, erneut an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (4:1) und Petroläther/Äther (20:1) chromatographiert. Ausb. an **4** + **9** 54.1 mg (7.6%), schwach orangefarbenes Öl, das geringe Verunreinigungen enthält.

	4	9	
$R_F$ -Werte (Kieselgel)	0.34	0.35	Petroläther/Benzol (2:1)
	0.13	0.16	Petroläther/Benzol (4:1)
	0.30	0.35	Petroläther/Äther (20:1)

NMR-Spektrum des Gemisches **4** + **9** ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$  = 2.93–3.40 (m, 3H, Ar-H); 7.15–7.75 (m, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ); 7.82, 7.84 (2 s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 8.2–8.97 (m, 40H,  $-\text{CH}_2-$ ); 9.12 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 5$  Hz). — Massenspektrum des Gemisches **4** + **9**, signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 472 (M, 2.2), 430 (M -  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 100), 276 (M -  $\text{CH}_2\text{CO}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ , 18), 121 (M -  $\text{CH}_2\text{CO}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$  -  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ , 94). Weitere Peaks bei  $m/e$  458, 444, die von den Verunreinigungen herrühren.

*1,3-Diacetoxy-2,4-didodecylbenzol* (**10**): Einwaage 796 mg (1.5 mmol); Thermolysedauer 8 h. Das Rohprodukt wird wie bei **6** beschrieben acetyliert und an Kieselgel mit Petroläther/Äther (20:1) chromatographiert. Aus dem Vorlauf, 75 mg gelbrotes Öl, isoliert man nach dreimaliger präparativer Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit obigem Laufmittelmisch zwei Substanzen mit dem  $R_F$ -Wert 0.34–0.36, welche jedoch auf Grund der IR-Spektren nicht mit **4** identisch sind.

*2,5-Diacetoxy-1,3-didodecylbenzol* (**11**): Einwaage 796 mg (1.5 mmol); Thermolysedauer 8 h. Das Rohprodukt, 800 mg braunschwarzes Öl, wird, wie bei **6** beschrieben, acetyliert und an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Im Vorlauf, 25 mg gelbes Öl, läßt sich **9** durch Vergleich mit einer authent. Probe im Dünnschichtchromatogramm nicht nachweisen.  $R_F$  0.35 (Kieselgel, Petroläther/Äther 20:1).

*1,2,4-Triacetoxy-3,5-didodecylbenzol* (**12**): Einwaage 471 mg (0.8 mmol); Thermolysedauer 2 h. Das Rohprodukt, 440 mg schwarzes Öl, wird, wie bei **6** beschrieben acetyliert und an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Durch erneute Chromatographie werden 106 mg (25%) schwach orangefarbenes, viskoses Öl erhalten, das aus den Verbindungen **8**, **10** und **11** besteht.

In analoger Weise wurden nach 4stdg. Thermolyse von 0.8 mmol und 1 mmol **12** 30 und 37% des Gemisches von **8**, **10** und **11** erhalten. Nach Zusatz von Toluol (6fache molare Menge) beträgt die Ausb. 22%; Diphenyläthan ließ sich dünnschichtchromatographisch nicht nachweisen.

#### $R_F$ -Werte

	Kieselgel/Benzol	Kieselgel, Petroläther/Äther (10:1)
<b>8</b>	0.34	0.20
<b>10</b>	0.34	0.28
<b>11</b>	0.35	0.31

1,2-Diphenyläthan: 0.23 (Kieselgel, Petroläther)

NMR-Spektrum des Gemisches **8** + **10** + **11** ( $C_6D_6$ ):  $\tau$  3.04 (s, 2H, ArH); 7.25–7.72 (m, 4H, ArCH<sub>2</sub>); 8.04, 8.06, 8.13, 8.17, 8.19 (5s, 6H, CH<sub>3</sub>CO); 8.2–8.92 (m, 40H, –CH<sub>2</sub>–); 9.08 (t, 6H, CH<sub>3</sub>,  $J = 5$  Hz). – Massenspektrum des Gemisches **8** + **10** + **11**, signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 488 (M – CH<sub>2</sub>CO, 10), 446 (M – 2 CH<sub>2</sub>CO, 100), 292 (M – 2 CH<sub>2</sub>CO – C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>, 5), 291 (M – 2 CH<sub>2</sub>CO – C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, 9), 137 (M – 2 CH<sub>2</sub>CO – C<sub>11</sub>H<sub>22</sub> – C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, 60), dazu vermutlich von einer Verunreinigung 149 (19).

#### Thermolyse der Alkylphenole

2,4-Didodecylphenol (**13**): Einwaage 430 mg (1 mmol); Thermolysedauer 4 h. Das Rohprodukt, 440 mg hellbraunes Öl, wird, wie bei **4** beschrieben, aufgearbeitet. Gaschromatographisch lassen sich 0.67 mg (0.2%) **5** bestimmen. Nach 24stdg. Thermolyse entstehen 2.8 mg (0.7%) **5**.

3,5-Didodecylbrenzcatechin (**14**): Einwaage 893 mg (2 mmol); Thermolysedauer 8 h. Das Rohprodukt, 880 mg schwarzbraunes Öl, wird an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (1:1) chromatographiert. Es werden 450 mg rotbraunes, viskoses Öl (Fraktion I) erhalten. Elution mit Äther ergibt 400 mg schwarzes Öl (Fraktion II). Fraktion I: Durch mehrfache Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (1:1) und Petroläther/Benzol (5:1) lassen sich 79.6 mg (9.2%) 2,4-Didodecylphenol (**13**), 79.4 mg (9.2%) 3,5-Didodecylphenol (**15**) und 26 mg (2.1%) 3,4,5-Tridodecylphenol (**16**) bzw. 2,4,6-Tridodecylphenol (**17**) isolieren.

**13**: gelbrotes Öl,  $R_F$  0.34 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 1:1). – NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  3.08 bis 3.58 (ABC, m, 3H, Ar–H); 5.53 (s, 1H, OH, breit); 7.28–7.75 (m, 4H, ArCH<sub>2</sub>); 8.08–8.94 (m, 40H, –CH<sub>2</sub>–); 9.12 (t, 6H, CH<sub>3</sub>,  $J = 6$  Hz). – Massenspektrum, signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 430 (M, 55), 275 (M – C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, 6), 121 (M – C<sub>11</sub>H<sub>23</sub> – C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>, 100), dazu vermutlich von Verunreinigungen 301 (3), 147 (13).

**15**: rotes, zu einer orangefarbenen Masse erstarrendes Öl, Schmp. 40–41°C, nach Umkristallisieren aus Methanol schwachgelbes Festprodukt mit Schmp. 42–43°C (Sintern bei 37°C);  $R_F$  0.23 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 1:1). – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\tau$  3.34, 3.59 (A<sub>2</sub>B, m, 3H, Ar–H); 5.5 (s, 1H, OH, breit); 7.26–7.69 (m, 4H, ArCH<sub>2</sub>); 8.1–8.92 (m, 40H, CH<sub>2</sub>); 9.08 (t, 6H, CH<sub>3</sub>,  $J = 6$  Hz). – Massenspektrum, signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 430 (M, 44), 276 (M – C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>, 49), 122 (M – 2 C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>, 100), 121 (M – C<sub>11</sub>H<sub>22</sub> – C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, 78).

$C_{30}H_{54}O$  (430.7) Ber. C 83.65 H 12.63 Gef. C 83.73 H 12.65

**16** bzw. **17**: farblose Festsubstanz, Schmp. 55–57°C (aus Methanol).  $R_F$  0.53 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 5:1). – NMR ( $C_6D_6$ ):  $\tau$  3.08 (s, 2H, Ar–H); 5.62–5.98 (s, 1H, OH, breit); 7.18–7.66 (m, 6H, ArCH<sub>2</sub>); 8.0–8.96 (m, 60H, –CH<sub>2</sub>–); 9.1 (t, 9H, CH<sub>3</sub>, waschen). – Massenspektrum, signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 598 (M, 100), 444 (M –

$C_{11}H_{22}$ , 3), 289 (M -  $C_{11}H_{22}$  -  $C_{11}H_{23}$ , 3), 135 (M - 2  $C_{11}H_{22}$  -  $C_{11}H_{23}$ , 71), dazu vermutlich von Verunreinigungen 121 (18), 430 (3.6).

$C_{42}H_{78}O$  (599.0) Ber. C 84.20 H 13.12 Gef. C 84.13 H 13.26

In einem weiteren Ansatz von **14** (2 mmol) wurden 59.6 mg (6.9%) **13** sowie 84.3 mg (9.7%) **15** erhalten.

Durch Chromatographie der Fraktion II an Kieselgel mit Benzol/Äther (6:1) isoliert man ca. 100 mg braunes Öl, aus dem durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit obigem Laufmittelgemisch 20.1 mg (3–4%) 3-Dodecylbrenzcatechin (**18**) als gelbbraunes Öl und 10.5 mg (1.8%) 4-Dodecylbrenzcatechin (**19**) erhalten werden. **18** enthält noch mehrere chromatographisch nicht abtrennbare Nebenprodukte.

**18**: gelbbraunes Öl,  $R_F$  0.44 (Kieselgel, Benzol/Äther 6:1). Schmp. der auf unabhängigem Wege synthetisierten Vergleichssubstanz (siehe unten): 50.5–52°C (Lit.<sup>9</sup>) 49–51°C). – Massenspektrum, signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 278 (M, 42), 124 (M -  $C_{11}H_{22}$ , 79), 123 (M -  $C_{11}H_{23}$ , 100), dazu vermutlich von Verunreinigungen 306 (4), 292 (15), 138 (20), 137 (40).

**19**: ockerfarbene Kristalle, Schmp. 77–79°C, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Lit. 75–76°C<sup>10</sup>), 81–82°C<sup>11</sup>). Schmp. der auf unabhängigem Weg synthetisierten Vergleichssubstanz (siehe unten) 78–79.5°C;  $R_F$  0.36 (Benzol/Äther 6:1). – Massenspektrum, signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 278 (M, 24), 123 (M -  $C_{11}H_{23}$ , 100).

**2,4-Didodecylresorcin (20)**: Einwaage 893 mg (2 mmol); Thermolysedauer 8 h. Das Rohprodukt, 900 mg dunkelrotes, viskoses Öl, wird durch Chromatographieren an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (4:1 und 1:1) sowie Benzol/Äther (6:1) in drei Fraktionen aufgeteilt. Fraktion I: Durch Eluieren mit Petroläther/Benzol (4:1) wird ein kristallines, gelbweißes Produkt erhalten, aus dem durch erneute Chromatographie **21** bzw. **22** als weiße Kristalle isoliert wird. Ausb. 47.7 mg (3.8%), Schmp. 70–72°C (aus Methanol);  $R_F$  0.22 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 4:1).

$C_{42}H_{78}O_2$  (615.0) Ber. C 82.02 H 12.78 Gef. C 81.70 H 13.07

In einem zweiten Ansatz von 1 mmol **20** betrug die Ausb. an **21** bzw. **22** 18 mg (2.9%).

NMR ( $C_6D_6$ ):  $\tau$  3.18 (s, 1H, Ar-H); 5.69 (s, 2H, OH); 7.14–7.73 (m, 6H, ArCH<sub>2</sub>); 8.05–8.9 (m, 60H, -CH<sub>2</sub>-); 9.09 (t, 9H, CH<sub>3</sub>,  $J = 6.5$  Hz). – Massenspektrum, signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 614 (M, 100), 459 (M -  $C_{11}H_{23}$ , 29), 305 (M -  $C_{11}H_{23}$  -  $C_{11}H_{22}$ , 13), 151 (M - 2  $C_{11}H_{22}$  -  $C_{11}H_{23}$ , 67).

Fraktion II: In dem durch Eluieren mit Petroläther/Benzol (1:1) erhaltenen Substanzgemisch läßt sich durch dünn-schichtchromatographischen Vergleich mit einer authent. Probe 2,4-Didodecylphenol (**13**) als Spur nachweisen.  $R_F$  von **13** 0.34 (Kieselgel Petroläther/Benzol 1:1).

Fraktion III: Durch Eluieren mit Benzol/Äther (6:1) werden 60 mg rotes, viskoses Öl erhalten, aus dem sich durch erneute Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Äther (3:1) 28.5 mg (5.1%) 2-Dodecylresorcin (**23**) isolieren lassen. Schmp. 76–77°C, gelbliche Kristalle aus Petroläther;  $R_F$  0.30 (Kieselgel, Petroläther/Äther 3:1). – NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  3.18, 3.76 (A<sub>2</sub>B, m, 3H, Ar-H); 5.29 (s, 2H, OH); 7.20–7.63 (m, 2H, ArCH<sub>2</sub>); 8.25–8.94

<sup>9</sup>) T. Hanafusa und Y. Yukawa, Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ. **23**, 85 (1966) [C. A. **65**, 13588g (1966)]; Nippon Kagaku Zasshi **87**, 202 (1966) [C. A. **66**, 2299d (1967)].

<sup>10</sup>) R. D. Harworth und D. Woodcock, J. Chem. Soc. **1946**, 1002.

<sup>11</sup>) S. C. Sethi, J. S. Aggarwal und B. C. Subba Rao, Indian. J. Chem. **1**, 435 (1963) [C. A. **60**, 4037 (1964)].

(m, 20H,  $-\text{CH}_2-$ ); 9.12 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ;  $J = 6$  Hz). — Massenspektrum, signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 278 (M, 14), 123 (M --  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ , 100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (278.4) Ber. C 77.64 H 10.86 Gef. C 76.98 H 11.06

Nach Eluieren der restlichen Anteile der Fraktion III mit Äther, 25 mg orangefarbenes Öl, lassen sich durch zweifache Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Äther (1:1) 8.3 mg (1.4%) 4-Dodecylresorcin (**24**) isolieren. Schmp. 82–83°C (schwach orangefarbene Kristalle aus Petroläther); Schmp. des Vergleichspräparates 83°C (Lit. 84–85°C<sup>12</sup>), 78°C<sup>13</sup>).  $R_F$  0.23 (Kieselgel, Petroläther/Äther 1:1).

**2,6-Didodecylhydrochinon (25)**: Einwaage 536 mg (1.2 mmol); Thermolysedauer 8 h. Im Rohprodukt, 530 mg gelbbraunes Festprodukt, kann durch dünnschichtchromatographischen Vergleich mit einer authent. Probe eine Spur 3,5-Didodecylphenol (**15**) nachgewiesen werden.  $R_F$  von **15** 0.23 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 1:1).

### Synthese der Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

**4-Methoxydodecanophenon**<sup>15,16</sup>: In eine Mischung von 27 g (0.25 mol) Anisol und 59 g (0.27 mol) Dodecanoylchlorid wird bei Raumtemp. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 5 h  $\text{BF}_3$ <sup>17</sup> geleitet. Man bewahrt die dunkelgefärbte Mischung 15 h bei Raumtemp. auf, zersetzt mit gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, nimmt in Äther auf, wäscht die org. Phase mit 2 N NaOH, 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser, trocknet, dampft ein und kristallisiert das Rohprodukt, 60 g dunkelrotes Öl, zweimal aus Petroläther um. Ausb. 28 g (38%). Schmp. 55–57.5°C, farblose Kristallspieße (Lit.<sup>16</sup>) 57–59°C).

**1-Dodecyl-4-methoxybenzol**<sup>15,16</sup>: 24.9 g (0.085 mol) 4-Methoxydodecanophenon in 250 ml Eisessig werden bei Raumtemp. und Normaldruck mit Pd/Aktivkohle (10proz.) in einer Schüttelbirne bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Filtration dampft man ein, nimmt in Äther auf, wäscht die org. Phase mit gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser, trocknet, dampft i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (10:1). Ausb. 21.4 g (91%) farbloses, zu tafelförmigen Kristallen erstarrendes Öl.  $R_F$  0.45 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 10:1). Schmp. 27°C (Lit.<sup>15</sup>) 27–28°C).

**4-Dodecylphenol**<sup>16,18,19</sup>: Zu 2.76 g (0.01 mol) 1-Dodecyl-4-methoxybenzol in 50 ml absol. Dichlormethan werden bei  $-75^\circ\text{C}$  unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoff 3.25 g (0.013 mol) Bortribromid in 10 ml absol. Dichlormethan gegeben<sup>20</sup>. Man läßt innerhalb von 15 h die Temp. auf 20°C steigen, zersetzt vorsichtig mit Wasser, trennt die org. Schicht ab, extrahiert die wäbr. Phase einmal mit Chloroform, dampft ein, nimmt den Rückstand in Äther auf, wäscht die org. Phase mit Wasser, trocknet, dampft wiederum ein und kristallisiert aus Benzol um. Ausb. 21 g (80%), farblose Nadeln. Schmp. 65–66°C (Lit.<sup>15</sup>) 64.5–65.5°C).

<sup>12</sup> Sharp & Dohme Inc., US-Pat. 1858042 (12. Okt. 1927) [C. 1932 II, 1805]; vgl. A. R. L. Dohme, E. H. Cox und E. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1688 (1926), Schmp. 80–81.5°C.

<sup>13</sup> M. C. Chudgar und N. M. Shah, J. Univ. Bombay **13**, 18 (1944) [C. A. **39**, 4078 (1945)].

<sup>14</sup> Merck Patent GmbH (Erf. R. Hesse, D. Erdmann, B. Dennler, W. Baeumer), DOS. 1937384 (11. 2. 1971) [C. A. **74**, 126848d (1971)].

<sup>15</sup> N. K. Adam, W. A. Berry und H. A. Turner, Proc. Roy. Soc., Ser. A **117**, 539 (1928).

<sup>16</sup> A. W. Ralston und S. T. Bauer, J. Org. Chem. **5**, 165 (1940).

<sup>17</sup> H. Meerwein, Ber. Deut. Chem. Ges. **66**, 411 (1933). Übersicht: P. H. Gore in G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Voll III, S. 15–16 und 181, Interscience Publishers, New York, London 1964.

<sup>18</sup> H. E. Bell und J. E. Driver, J. Chem. Soc. **1940**, 835.

<sup>19</sup> K. Adachi, Kogyo Kagaku Zasshi **70**, 119 (1967) [C. A. **70**, 3450 (1969)].

<sup>20</sup> J. F. W. McOmie, M. L. Watts und D. E. West, Tetrahedron **24**, 2289 (1968); Chem. and Ind. **1963**, 1658.

*1-Acetoxy-4-dodecylbenzol* (**2**)<sup>14</sup>): 1.31 g (5 mmol) 4-Dodecylphenol werden in 10 ml Pyridin und 10 ml Acetanhydrid unter Feuchtigkeitsausschluß 15 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Man zersetzt mit Wasser, äthert aus, wäscht die org. Phase mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Wasser, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser, trocknet und dampft ein. Nach Umkristallisieren aus Äthanol werden 1.15 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 32–33°C erhalten (Lit.<sup>14</sup>) Sdp. 174 bis 175°C/0.4 Torr).

*1-Phenyldodecan* (**3**)<sup>21,22</sup>): Dodecanoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid in 1,2-Dichloräthan liefern Dodecanophenon (76%), Schmp. 42–43°C (Methanol) (Lit.<sup>21</sup>) 43 bis 45°C). Reduktion des Ketons nach Huang-Minlon mit Hydrazinhydrat (80proz.) und Kaliumhydroxid in Triäthylenglycol ergibt **3** (65%). Sdp. 97–99°C/0.01 Torr (Lit.<sup>21</sup>) 140°C/0.6 Torr).

*1-Acetoxy-2,4-didodecylbenzol* (**4**): 2.15 g (5 mmol) 2,4-Didodecylphenol (**13**) werden, wie bei **2** beschrieben, mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert und an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (1:1) chromatographiert. Ausb. 2.1 g (88%) farbloses Öl. *R<sub>F</sub>* 0.50 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 1:1).

C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> (472.7) Ber. C 81.29 H 11.94 Gef. C 81.54 H 11.94

*1,3-Bis(1-hydroxydodecyl)benzol*: Aus 1.5 g Magnesiumspänen in 10 ml absol. Äther und 14.7 g (62 mmol) 1-Bromundecan in 50 ml absol. Äther wird die Grignard-Verbindung hergestellt. 3.22 g (24 mmol) Isophthalaldehyd in 60 ml absol. Äther und 20 ml absol. Tetrahydrofuran werden derart zugegeben, daß die Reaktionsmischung schwach siedet. Man erhitzt 2 h unter Rühren und Rückfluß, zersetzt unter Eiskühlung mit Wasser, löst den Niederschlag durch Zugabe von halbkonz. Salzsäure auf und äthert aus. Die Äther-Phase wird mit Wasser gewaschen und eingedampft. Durch zügige Chromatographie an Kieselgel wird mit Petroläther ein Vorlauf abgetrennt und mit Benzol/Äther (2:1) die Dihydroxy-Verbindung eluiert. Der Vorlauf, der zum größten Teil Kohlenwasserstoffe enthält, wird mit Aceton digeriert. Nach Filtration vereinigt man das Filtrat mit dem Hauptlauf. Das nach Eindampfen erhaltene rohe Diol (9.6 g) wird weiter umgesetzt.

*1,3-Bis(1-bromododecyl)benzol*: 9.6 g rohes 1,3-Bis(1-hydroxydodecyl)benzol, 60 g Bromwasserstoff in Propionsäure (27proz.) und 50 g Propionsäure werden 4 h auf 50–60°C erwärmt. Man engt i. Vak. ein, nimmt den braunen öligen Rückstand in Äther auf, wäscht die org. Phase mit Wasser, trocknet und dampft ein. Nach chromatographischer Filtration an Kieselgel mit Benzol werden 11.7 g hellbraunes Öl erhalten, das weiter umgesetzt wird.

*1,3-Didodecylbenzol* (**5**): 11.7 g rohes 1,3-Bis(1-bromododecyl)benzol in 200 ml Äthanol werden bei 100°C und 100 atü Wasserstoff unter Zusatz von Raney-Nickel hydriert. Gegen Ende wird die Temp. auf 150°C erhöht. Man filtriert, wäscht den Katalysator mit warmem Äthanol und dampft ein. Nach Zusatz von Wasser äthert man aus, wäscht die org. Phase mit Wasser, trocknet und dampft ein. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Petroläther chromatographiert und anschließend zweimal destilliert. Die bei der zweiten Destillation übergelenden Anteile, 3.9 g farbloses Öl, Sdp. 190–210°C/0.01 Torr (erste Destillation 4.2 g, Sdp. 180–210°C/0.01 Torr) werden erneut an Kieselgel mit Petroläther chromatographiert. Ausb. 3.65 g (36%) farbloses Öl, das im DC noch zwei in geringer Menge vorhandene Verunreinigungen aufweist. *R<sub>F</sub>* 0.65 (Kieselgel, Petroläther).

C<sub>30</sub>H<sub>54</sub> (414.7) Ber. C 86.88 H 13.12 Gef. C 86.85 H 13.24

<sup>21</sup>) E. R. Lynch und E. B. McCall, J. Chem. Soc. 1960, 1254.

<sup>22</sup>) F. Asinger, W. Berger, E. Fanghänel und K. R. Müller, J. Prakt. Chem. 22, 153 (1963).

**2,4-Diacetoxy-1-dodecylbenzol (6):** 1.81 g (6.5 mmol) 4-Dodecylresorcin (**24**)<sup>12,13</sup> werden, wie bei **2** beschrieben, acetyliert. Durch Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Benzol/Äther (10:1) isoliert man 2.1 g (89%) farbloses Öl.  $R_F$  0.59 (Kieselgel, Benzol/Äther 10:1).

$C_{22}H_{34}O_4$  (362.4) Ber. C 72.89 H 9.45 Gef. C 72.55 H 9.62

**1-Dodecyl-2-methoxybenzol:** Zu 3.24 g (0.03 mol) Anisol in 40 ml absol. Äther und 40 ml absol. Tetrahydrofuran<sup>23</sup> werden unter Feuchtigkeitsausschluß, Reinstickstoff und Rühren bei Raumtemp. 0.033 mol Butyllithium (20proz. in Hexan) so getropft, daß die Temp. nicht über 30°C ansteigt<sup>24</sup>. Man rührt so lange, bis der Gilman-Test<sup>25</sup> negativ ausfällt, was sich auch an dem Farbumschlag der Lösung von gelborange nach graugrün erkennen läßt (etwa 6 h). Bei 0°C tropft man dann innerhalb von 30 min 7.47 g (0.03 mol) 1-Bromdodecan in 80 ml absol. Tetrahydrofuran zu, hält 1 h bei 0°C und rührt 15 h bei Raumtemp. Man versetzt mit Wasser und 2 N  $H_2SO_4$ , äthert aus, wäscht die org. Phase mit Wasser, trocknet und dampft ein. Der Rückstand, 9 g gelbes Öl, wird in Äther (a) aufgenommen und die org. Phase zweimal mit 2 N NaOH extrahiert. Nach Ansäuern der alkalischen Phase äthert man aus, wäscht die org. Phase mit Wasser, trocknet und dampft ein. Der Rückstand, 200 mg hellbraunes Öl, wird verworfen. Die Ätherphase (a) wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Nach Chromatographie des Rückstandes (8.8 g hellgelbes Öl) an Kieselgel mit Petroläther werden 4.5 g (54%) farbloses Öl erhalten,  $R_F$  0.31 (Kieselgel, Petroläther).

$C_{19}H_{32}O$  (276.4) Ber. C 82.54 H 11.66 Gef. C 82.58 H 11.55

**2-Dodecylphenol**<sup>19,26</sup>: Zu 4.14 g (15 mmol) 1-Dodecyl-2-methoxybenzol in 60 ml absol. Dichlormethan werden bei -75°C unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß 4.69 g (18.7 mmol)  $BBr_3$  gegeben. Man läßt innerhalb von 15 h die Temp. auf 20°C steigen und arbeitet, wie bei **13** angegeben, auf. Der Rückstand wird destilliert, Sdp. 130 - 140°C/0.01 Torr, und aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 3.5 g (89%), Schmp. 40.5 - 42°C (Lit.<sup>26</sup>) 43 bis 44°C).

**1-Acetoxy-2-dodecylbenzol (7):** 1.31 g (5 mmol) 2-Dodecylphenol werden, wie bei **2** beschrieben, mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert. Anschließend wird an Kieselgel mit Petroläther/Äther (10:1) chromatographiert. Ausb. 1.46 g (96%) farbloses Öl,  $R_F$  0.36 (Kieselgel, Petroläther/Äther 10:1).

$C_{20}H_{32}O_2$  (304.4) Ber. C 78.89 H 10.59 Gef. C 78.98 H 10.37

**1,2-Diacetoxy-3,5-didodecylbenzol (8):** 1.07 g (2.4 mmol) 3,5-Didodecylbrenzcatechin (**14**) werden, wie bei **2** beschrieben, mit 20 ml Pyridin und 20 ml Acetanhydrid acetyliert. Dann wird an Kieselgel mit Benzol chromatographiert und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.05 g (82%) farblose Kristalle, Schmp. 35°C,  $R_F$  0.34 (Kieselgel, Benzol).

$C_{34}H_{58}O_4$  (530.8) Ber. C 76.93 H 11.01 Gef. C 76.85 H 11.13

**1-Acetoxy-3,5-didodecylbenzol (9):** 38.7 mg (0.09 mmol) 3,5-Didodecylphenol (**15**), gewonnen durch Thermolyse von **14**, werden mit 5 ml Pyridin und 5 ml Acetanhydrid, wie bei **2** beschrieben, acetyliert. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Petroläther/Äther (20:1)

<sup>23</sup> H. Gilman und G. L. Schwelke, J. Organomet. Chem. **4**, 483 (1965), und frühere Arbeiten; P. Tombouljan, D. Amick, S. Beare, K. Dumke, D. Hart, R. Hites, A. Metzger und R. Nowak, J. Org. Chemistry **38**, 322 (1973). Übersicht: J. M. Mallan und R. L. Bebb, Chem. Rev. **69**, 693 (1969).

<sup>24</sup> H. Gilman und R. L. Bebb, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 109 (1939); D. W. Slocum und B. R. Koonsvirsky, J. Org. Chemistry **38**, 1675 (1973), dort weitere Literaturangaben.

<sup>25</sup> H. Gilman und A. H. Haubein, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1515 (1944).

<sup>26</sup> J. E. Cooper und J. M. Paul, J. Chem. Eng. Data **15**, 586 (1970) [C. A. **73**, 130733 (1970)].

chromatographiert. Ausb. 37.2 mg (87%),  $R_F$  0.35 (Kieselgel, Petroläther/Äther 20:1). Schmp. 39.5–41°C, farblose Kristalle, aus Methanol.

$C_{32}H_{56}O_2$  (472.7) Ber. C 81.29 H 11.94 Gef. C 81.38 H 11.85

*1,3-Diacetoxy-2,4-didodecylbenzol* (10): 478 mg (1.07 mmol) 2,4-Didodecylresorcin (20) werden, wie bei 2 beschrieben, mit Pyridin/Acetanhydrid acetyliert. Nach Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Benzol werden 500 mg (88%) farbloses Öl erhalten, das zu einer wachsartigen Masse mit Schmp. 35.5–37.5°C erstarrt. Schmp. 36–38°C (aus Methanol),  $R_F$  0.34 (Kieselgel, Benzol).

$C_{34}H_{58}O_4$  (530.8) Ber. C 76.93 H 11.01 Gef. C 77.00 H 10.99

*2,5-Diacetoxy-1,3-didodecylbenzol* (11): 444.7 mg (1 mmol) 2,6-Didodecyl-*p*-benzochinon<sup>27)</sup> in 50 ml absol. Benzol und 50 ml Acetanhydrid werden mit 4 g Zinkstaub unter Rühren 1 h rückfließend erhitzt (CaCl<sub>2</sub>-Trockenrohr). Nach 15 min werden weitere 4 g Zinkstaub und 5 ml Triäthylamin zugegeben. Man filtriert, rührt das Filtrat nach Zusatz von Wasser 15 h bei Raumtemp., trennt die org. Schicht ab und extrahiert die wäbr. Phase mit Benzol. Man wäscht die org. Phase mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser, trocknet und dampft ein. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Benzol chromatographiert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 470 mg (88%) farblose Kristalle vom Schmp. 50.5–52°C,  $R_F$  0.35 (Kieselgel, Benzol).

$C_{34}H_{58}O_4$  (530.8) Ber. C 76.93 H 11.01 Gef. C 76.72 H 10.99

*1,2,4-Triacetoxy-3,5-didodecylbenzol* (12): 921 mg (2 mmol) 3,5-Didodecyl-2-hydroxy-*p*-benzochinon<sup>27)</sup> in 100 ml absol. Benzol und 100 ml Acetanhydrid werden mit 8 g Zinkstaub unter kräftigem Rühren 45 min rückfließend erhitzt. Nach 10 min werden weitere 8 g Zinkstaub und 10 ml absol. Triäthylamin zugegeben. Man filtriert und rührt nach Zusatz von 200 ml Wasser 15 h bei Raumtemp. Die org. Schicht wird abgetrennt und die wäbr. Phase mit Benzol extrahiert. Man wäscht die org. Phase mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser, trocknet und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand, 1.45 g gelbliches Öl, wird an Kieselgel (Länge der Säule 30 cm,  $\varnothing$  1.5 cm) mit Benzol chromatographiert. Der Rückstand, ein gelbliches Öl, wird noch einmal, wie oben beschrieben, reduktiv acetyliert. Nach zügiger Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Äther (5:1) werden 1.15 g (97%) farbloses Öl erhalten, das beim Stehenlassen erstarrt. Eine aus Methanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 50–51°C.  $R_F$  0.24 (Kieselgel, Benzol).

$C_{36}H_{60}O_6$  (588.8) Ber. C 73.42 H 10.27 Gef. C 73.63 H 10.27

*5-Dodecyl-2-methoxydodecanophenon*: In eine Mischung von 19.3 g (0.07 mol) 1-Dodecyl-4-methoxybenzol<sup>15,16)</sup> und 16 g (0.077 mol) Dodecanoylchlorid wird unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. 4 h BF<sub>3</sub> geleitet. Anschließend wird unter langsamem Durchleiten von BF<sub>3</sub> 2 h auf 40–50°C erwärmt und 15 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Man zersetzt mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, nimmt in Äther auf, wäscht die org. Phase mit 2 *N* NaOH und Wasser, trocknet und dampft ein. Das erhaltene rote Öl (31 g) wird in 300 ml Aceton mit 17.5 g (0.139 mol) Dimethylsulfat und 40 g Kaliumcarbonat unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 15 h rückfließend erhitzt. Nach Zugabe von 300 ml Wasser erhitzt man weitere 4 h, versetzt mit Wasser, äthert aus, wäscht die org. Phase mit Wasser, trocknet und dampft ein. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (1:1) werden 17.6 g (54%) schwach gelbes Öl erhalten, das zu einer wachsartigen Masse vom Schmp. 37.5–39.5°C erstarrt.  $R_F$  0.38 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 1:1).

$C_{31}H_{54}O_2$  (458.7) Ber. C 81.16 H 11.86 Gef. C 81.18 H 11.99

<sup>27)</sup> G. Schill, E. Logemann und C. Zürcher, *Angew. Chem.* **84**, 1144 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1089 (1972); G. Schill, E. Logemann und C. Zürcher, in Vorbereitung.

**2,4-Didodecyl-1-methoxybenzol:** 17.5 g (0.038 mol) 5-Dodecyl-2-methoxydodecanophenon in 300 ml Eisessig werden bei Raumtemp. und Normaldruck mit Pd/Aktivkohle (10proz.) in der Schüttelbirne bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Gegen Ende erwärmt man auf 50–60°C. Die noch warme Lösung wird filtriert und eingedampft. Man nimmt den Rückstand in Äther auf, wäscht die org. Phase mit gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser, trocknet, dampft ein und chromatographiert an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (1:1). Ausb. 12.6 g (74%) schwach gelbes Öl, *R<sub>F</sub>* 0.79 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 1:1).

C<sub>31</sub>H<sub>56</sub>O (444.7) Ber. C 83.71 H 12.69 Gef. C 83.75 H 12.67

**2,4-Didodecylphenol (13):** Zu 6.67 g (0.015 mol) 2,4-Didodecyl-1-methoxybenzol in 80 ml absol. Dichlormethan werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoff bei –75°C 4.7 g (0.0187 mol) BBr<sub>3</sub> gegeben. Man läßt die Temp. innerhalb 15 h auf 20°C steigen und arbeitet, wie bei 4-Dodecylphenol angegeben, auf. Nach Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (1:1) werden 6.0 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 38–40°C erhalten. *R<sub>F</sub>* 0.34 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 1:1).

C<sub>30</sub>H<sub>54</sub>O (430.7) Ber. C 83.65 H 12.66 Gef. C 83.62 H 12.71

**3,5-Didodecyl-1,2-dimethoxybenzol:** 6.33 g (0.01 mol) 3,5-Bis(12-bromdodecyl)-1,2-dimethoxybenzol<sup>28)</sup> in 40 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Rühren in 15 min zu 1.52 g (0.04 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 80 ml absol. Tetrahydrofuran getropft (CaCl<sub>2</sub>-Trockenrohr). Man erhitzt 12 h unter Rückfluß, zersetzt vorsichtig mit Methanol, Eis und 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, äthert aus, wäscht die org. Phase mit Wasser, trocknet und dampf ein. Nach Chromatographie des Rückstandes an Aluminiumoxid mit Petroläther/Benzol (2:1) werden 4.25 g (89%) farbloses Öl erhalten. *R<sub>F</sub>* 0.62 (Aluminiumoxid, Petroläther/Benzol 2:1).

C<sub>32</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub> (474.8) Ber. C 80.94 H 12.31 Gef. C 80.98 H 12.35

**3,5-Didodecylbrenzcatechin (14):** Zu 2.37 g (5 mmol) 3,5-Didodecyl-1,2-dimethoxybenzol in 60 ml absol. Dichlormethan werden bei –75°C unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß 4.25 g (17 mmol) BBr<sub>3</sub> in 20 ml absol. Dichlormethan gegeben. Man hält 2 h bei –70°C und läßt innerhalb von 15 h auf Raumtemp. erwärmen und verfährt weiter, wie bei 13 beschrieben. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Petroläther (Sdp. 30–50°C) werden 1.95 g (87%) farbloses bis schwach ockerfarbenes Festprodukt vom Schmp. 37–39°C erhalten.

C<sub>30</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> (446.7) Ber. C 80.65 H 12.18 Gef. C 80.57 H 12.36

**4-Dodecyl-1,3-benzodioxol-2-spirocyclohexan:** Zu 3.8 g (0.02 mol) 1,3-Benzodioxol-2-spirocyclohexan („Brenzcatechincyclohexanonacetal“)<sup>29)</sup> in 40 ml absol. Tetrahydrofuran und 20 ml absol. Äther werden unter Feuchtigkeitsausschluß, Reststickstoff und Rühren bei 0°C innerhalb 15 min 0.022 mol Butyllithium (20proz. in Hexan) getropft<sup>30)</sup>. Man rührt 1 h bei 0°C und darauf bei Raumtemp., bis der Gilman-Test<sup>25)</sup> negativ ausfällt (ca. 2 1/2 h). Bei 0°C gibt man in 15 min 4.98 g (0.02 mol) 1-Bromdodecan in 30 ml absol. Äther zu, rührt 15 h bei Raumtemp., äthert nach Zusatz von Wasser aus, wäscht die org. Phase mit Wasser, 2 N NaOH und Wasser, trocknet und dampft ein. Nach mehrmaliger Chromatographie an Aluminiumoxid mit Petroläther/Benzol (6:1) werden 5.15 g (71%) farbloses Öl erhalten. *R<sub>F</sub>* 0.59 (Aluminiumoxid, Petroläther/Benzol 6:1).

C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> (358.5) Ber. C 80.39 H 10.68 Gef. C 80.33 H 10.88

<sup>28)</sup> G. Schill, Chem. Ber. **99**, 2689 (1966); G. Schill und H. Zollenkopf, Liebigs Ann. Chem. **721**, 53 (1969).

<sup>29)</sup> G. Stooff, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **54**, 995 (1935).

<sup>30)</sup> G. Schill und K. Murjahn, Chem. Ber. **104**, 3587 (1971); J. S. Byk und C. R. Dawson, J. Org. Chem. **32**, 1084 (1967); vgl. auch Lit.<sup>9)</sup>



**3-Dodecylbrenzcatechin (18):** 1.79 g (5 mmol) 4-Dodecyl-1,3-benzodioxol-2-spirocyclohexan, 19.6 g (0.2 mol) konz. Schwefelsäure, 100 ml Äthanol und 5 ml Wasser werden 2 h auf 70–80°C erwärmt. Man versetzt mit Wasser, äthert aus, wäscht die org. Phase mit Wasser, trocknet und dampft ein. Der ockerfarbene Rückstand wird zweimal aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (71%) farblose Kristalle vom Schmp. 50.5–52°C (Lit.<sup>9)</sup> 49 bis 51°C).

**4-Dodecylbrenzcatechin (19)**<sup>10,11):</sup> Brenzcatechin und Dodecansäure ergeben unter BF<sub>3</sub>-Katalyse 3,4-Dihydroxydodecanophenon (43%), Schmp. 103–104.5°C (Benzol) (Lit.<sup>11)</sup> 97–98°C<sup>11)</sup>, 105–106°C<sup>12)</sup>. Clemmensen-Reduktion des Ketons liefert **19** (61%), Schmp. 78–79.5°C (Petroläther) (Lit.<sup>11)</sup> 81–82°C).

**1-Dodecyl-2,4-dimethoxybenzol:** 19.7 g (0.07 mol) **24** in 500 ml Aceton, 37.8 g (0.3 mol) Dimethylsulfat und 97 g (0.7 mol) Kaliumcarbonat werden unter Stickstoff und Rühren 24 h rückfließend erhitzt. Nach Zugabe von Wasser erhitzt man weitere 8 h, extrahiert mit Äther, wäscht die org. Phase mit Wasser, trocknet, dampft ein und isoliert nach Destillation 19.5 g (91%) farbloses, teilweise erstarrendes Öl. Sdp. 147–149°C/0.01 Torr.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (306.4) Ber. C 78.37 H 11.18 Gef. C 78.53 H 10.56

**1,3-Didodecyl-2,4-dimethoxybenzol:** Zu 6.13 g (0.02 mol) 1-Dodecyl-2,4-dimethoxybenzol in 70 ml absol. Tetrahydrofuran<sup>31)</sup> werden bei –20°C unter Stickstoff, Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 0.022 mol Butyllithium (20proz. in Hexan) getropft<sup>32)</sup>. Man rührt 2 h bei –20°C und 30 min bei 0°C. Anschließend werden bei 0°C langsam 4.98 g (0.02 mol) 1-Bromdodecan in 100 ml absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Man rührt 30 min bei 0°C und 15 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 500 ml Wasser säuert man mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, äthert aus, wäscht die org. Phase mit Wasser, trocknet und dampft ein. Der Rückstand, 10.6 g gelbgrünlisches Öl, wird, wie bei 1-Dodecyl-2-methoxybenzol beschrieben, von den Ätherspaltprodukten befreit und in analoger Weise aufgearbeitet. Durch Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Petroläther trennt man das nicht umgesetzte 1-Bromdodecan ab und eluiert das Dialkylprodukt mit Benzol. Dessen erneute Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (5:1) ergibt 4.3 g (45%) farbloses Öl. R<sub>F</sub> 0.32 (Kieselgel, Petroläther/Benzol 5:1).

C<sub>32</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub> (474.8) Ber. C 81.02 H 12.31 Gef. C 80.99 H 12.25

**2,4-Didodecylresorcin (20):** Zu 2.37 g (5 mmol) 1,3-Didodecyl-2,4-dimethoxybenzol in 60 ml absol. Dichlormethan werden bei –75°C unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß 3.38 g (13.5 mmol) BBr<sub>3</sub> in 20 ml absol. Dichlormethan gegeben. Man läßt innerhalb von 15 h auf Raumtemp. erwärmen und arbeitet, wie bei **13** beschrieben, auf. Den Rückstand chromatographiert man an Kieselgel mit Benzol und kristallisiert aus Petroläther um. Ausb. 1.7 g (76%) schwach ockerfarbener Feststoff, Schmp. 59–60°C, R<sub>F</sub> 0.48 (Kieselgel, Benzol).

C<sub>30</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> (446.7) Ber. C 80.65 H 12.18 Gef. C 80.72 H 12.29

**2-Dodecyl-1,3-dimethoxybenzol:** Zu 4.14 g (0.03 mol) frisch dest. Resorcin-dimethyläther in 75 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von 10 min 0.0315 mol Butyllithium (20proz. in Hexan) getropft<sup>33)</sup>. Man rührt 2 h bei –20°C und

<sup>31)</sup> H. Gilman und R. D. Gorsich, J. Org. Chem. **22**, 687 (1957); H. Gilman und S. Gray, ebenda **23**, 1476 (1958); L. Miginiac-Groizeleau, Bull. Soc. Chim. France **1963**, 1449.

<sup>32)</sup> R. Adams und J. Mathieu, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2120 (1948), und frühere Arbeiten; S. F. Hussain, Pak. J. Sci. Ind. Res. **11**, 143 (1968) [C. A. **70**, 28539 (1969)]; J. Lille, A. Bitter und U. Peinar, Eesti NSV, Tead. Akad. Toim. Keem. Geol. **18**, 365 (1969) [C. A. **72**, 121114 (1970)].

<sup>33)</sup> L. Santucci und H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4537 (1958), dort weitere Literaturangaben.

30 min bei 0°C. Hierauf tropft man innerhalb 20 min bei 0–4°C unter Rühren 7.47 g (0.03 mol) 1-Bromdodecan in 50 ml absol. Tetrahydrofuran zu, hält 15 h bei Raumtemp., setzt Wasser zu, säuert mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an und äthert aus. Die Ätherspaltprodukte werden, wie bei 1-Dodecyl-2-methoxybenzol beschrieben, entfernt. Man arbeitet in analoger Weise auf und reinigt das Rohprodukt, 9.6 g gelborangefarbenes Öl, durch mehrfache Chromatographie an Aluminiumoxid mit Petroläther/Benzol (7:1) und Petroläther. Ausb. 6.47 g (70%) farbloses Öl. *R<sub>F</sub>* 0.28 (Aluminiumoxid, Petroläther); 0.52 (Aluminiumoxid, Petroläther/Benzol 7:1).

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (306.4) Ber. C 78.37 H 11.18 Gef. C 78.46 H 10.62

**2-Dodecylresorcin (23)**: Zu 1.53 g (5 mmol) 2-Dodecyl-1,3-dimethoxybenzol in 40 ml absol. Dichlormethan werden bei -75°C unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß 3.13 g (12.5 mmol) BBr<sub>3</sub> gegeben. Man läßt innerhalb von 15 h auf Raumtemp. kommen, hält 6 h bei Raumtemp., zersetzt mit Wasser und arbeitet, wie bei **13** beschrieben, auf. Der Rückstand, 1.6 g graues Festprodukt, wird an Kieselgel mit Petroläther/Äther (3:1) chromatographiert und anschließend zweimal aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.28 g (92%) farblose Kristalle, Schmp. 75–76.5°C, *R<sub>F</sub>* 0.3 (Kieselgel, Petroläther/Äther 3:1).

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (278.4) Ber. C 77.64 H 10.86 Gef. C 77.21 H 10.90

**4-Dodecylresorcin (24)**<sup>12,13</sup>: Resorcin und Dodecansäure ergeben unter BF<sub>3</sub>-Katalyse 2,4-Dihydroxydodecanophenon (94%), Schmp. 77–78°C (Petroläther) (Lit.<sup>12</sup>) 84–85.5°C), Reduktion des Ketons nach Clemmensen liefert **24** (96%), Schmp. 83°C (Petroläther) (Lit.<sup>12</sup>) 84–85°C).

**2,6-Didodecylhydrochinon (25)**: 889.4 mg (2 mmol) 2,6-Didodecyl-*p*-benzochinon<sup>27</sup>) in 40 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Zusatz von Pd/Aktivkohle (10proz.) bei Raumtemp. und Normaldruck in der Schüttelbirne hydriert. Nach Filtration dampft man ein. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Benzol zügig chromatographiert (Länge der Säule 30 cm,  $\varnothing$  2 cm). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 100–140°C) werden 560 mg (62%) rosafarbene Kristalle vom Schmp. 67–70°C erhalten. *R<sub>F</sub>* 0.32 (Kieselgel, Benzol).

C<sub>30</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> (446.7) Ber. C 80.65 H 12.18 Gef. C 80.38 H 12.35

[340/73]