

Über 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther

Von

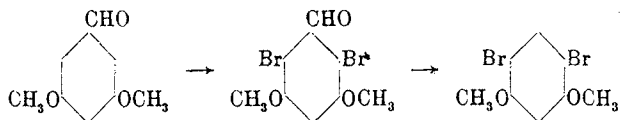
G. LOCK

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 27. 4. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 6. 1939)

Über den 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther, welcher entweder aus Resorcin-mono- bzw. dimethyläther¹ oder durch Bromierung von Resorcin und folgender Methylierung des entstandenen Dibromderivates² erhalten wurde, liegen Schmelzpunktangaben von 137—141° vor. Auch bei Einwirkung von Brom auf 2,4-Dimethoxy-benzaldehyd bzw. 2,4-Dimethoxy-benzoesäure³ wurde 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 140—141° gebildet. In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschrieben H. H. HODGSON und R. J. H. DYSON⁴ die Darstellung dieser Verbindung durch Bromierung von Resorcin-monobenzoat, Abspaltung des Benzoylrestes und Methylierung der Hydroxylgruppen und gaben den Schmp. des 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläthers zu 65° an.

Diese widersprechenden Schmp.-Angaben, 137—141° und 65° waren insoferne von Interesse, als in einer früheren Arbeit G. LOCK und G. NOTT⁵ aus 3,5-Dimethoxy-benzaldehyd durch Dibromierung und folgender Abspaltung der Aldehydgruppe mittels Kalilauge als ameisensaures Salz ebenfalls 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 140—141° erhalten hatten.



Da Polyhalogen-benzaldehyde die Regelmäßigkeit zeigen, daß nur jene die Aldehydgruppe unter dem Einfluß von Kalilauge abspalten, welche beide der Aldehydgruppe benachbarten

¹ M. HÖNIG, Ber. dtsch. chem. Ges. 11 (1878) 1041; F. TIEMANN und A. PARISIUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 13 (1880) 2365; H. W. UNDERWOOD, O. L. BARIL und G. C. TOONE, J. amer. Chem. Soc. 52 (1930) 4087; G. WITTIG, U. PÖCKELS u. H. DRÜGE, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 1903.

² M. KOHN und G. LÖFF, Mh. Chem. 45 (1924) 589; GRACE POTTER RICE, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 3125.

³ M. S. IYENGAR und H. S. JOIS, Chem. Zbl. II (1933) 2524.

⁴ J. chem. Soc. London (1935) 946; Chem. Zbl. II (1935) 2516.

⁵ Mh. Chem. 68 (1936) 51 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 145 (1936) 271.

Wasserstoffatome substituiert enthalten⁶, war die eindeutige Kenntnis der Konstitution des 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläthers auch in dieser Hinsicht erwünscht.

Sämtliche Darstellungsweisen für 4,6-Dibrom-resorcin und dessen Dimethyläther sind für die Stellung der Bromatome nicht beweisend. J. ZEHENTER⁷ erhielt durch direkte Bromierung von Resorcin ein Dibromderivat vom Schmp. 110—112° und durch Bromierung von 2,4-Dioxy-benzoesäure und Abspaltung von Kohlendioxyd ein Isomeres vom Schmp. 91·5—92·5°, wovon letzteres als 2,4-Dibrom-resorcin anzusprechen war. Da bei der Bromierung von Resorcin nur zwei Dibromderivate zu erwarten waren, nämlich 2,4- und 4,6-Dibrom-resorcin, folgerten M. KOHN und G. LÖFF⁸, daß dem Isomeren vom Schmp. 110—112° die Konstitution eines 4,6-Dibrom-resorcins und dem daraus durch Methylierung erhältlichen Dimethyläther vom Schmp. 138° die eines 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläthers zukomme.

Die Darstellung des angeblichen 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläthers vom Schmp. 65° wurde nach den Angaben von H. H. HODGSON und R. J. H. DYSON⁴ wiederholt, doch konnte bei der Methylierung des 4,6-Dibrom-resorcins vom Schmp. 116° (HODGSON u. DYSON gaben 112° an) nur ein Dimethyläther vom Schmp. und Misch-Schmp. 141·5° (korr) erhalten werden. Es beruht also die Schmp.-Angabe von 65° von H. H. HODGSON und R. J. H. DYSON auf einen Irrtum.

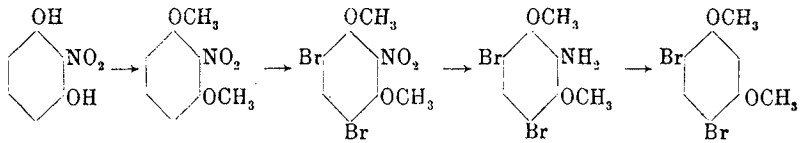
Um die Konstitution des 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläthers durch Synthese eindeutig festzulegen, wurde 2-Nitro-resorcin, welches durch Sulfurierung des Resorcins zur 4,6-Disulfosäure, Nitrierung zur 2-Nitro-4,6-disulfosäure und folgender Abspaltung der Sulfogruppen leicht erhältlich ist⁹, durch Methylierung, Dibromierung und Reduktion in den bisher nicht beschriebenen 2-Amino-4,6-dibrom-resorcin-dimethyläther übergeführt, aus dem durch Eliminierung der Aminogruppe 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 141·5° erhalten wurde:

⁶ G. LOCK, Mh. Chem. 55 (1930) 307, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 139 (1930) 199; Mh. Chem. 62 (1933) 178, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 141 (1933) 940; Mh. Chem. 64 (1934) 341, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 143 (1934) 255; Mh. Chem. 67 (1936) 320, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 145 (1936) 184; Ber. dtsch. chem. Ges. 66 (1933) 1527, 1759; 68 (1935) 1505; 69 (1936) 2253.

⁷ J. ZEHENTER, Mh. Chem. 2 (1881) 478; 8 (1887) 296.

⁸ M. KOHN und G. LÖFF, Mh. Chem. 45 (1924) 589.

⁹ H. KAUFFMANN und E. DE PAY, Ber. dtsch. chem. Ges. 37 (1904) 725.



Daraus folgt also eindeutig, daß die Bromatome im Dibrom-resorcin-dimethyläther vom Schmp. $141^{\circ}5'$ tatsächlich in 4 und 6 Stellung enthalten sind. Ebenso ist dadurch die Konstitution des Dibrom-resorcins vom Schmp. $116^{\circ}5'$ als 4,6-Dibromderivat festgelegt.

Experimenteller Teil.

4,6-Dibrom-resorcin: Resorcin-monobenzoat (Schmp. $135^{\circ}5'$)¹⁰ wurde nach H. H. HODGSON und R. J. H. DYSON⁴ mit 2 Molen Brom bromiert, wobei 4,6-Dibrom-resorcin-monobenzoat vom Schmp. $152^{\circ}5'$ (korr) erhalten wurde (H. H. HODGSON u. R. J. H. DYSON gaben 155° an), das durch Verseifung 4,6-Dibrom-resorcin in bräunlich verfärbten Nadeln vom Schmp. $116^{\circ}5'$ (korr) lieferte (H. H. HODGSON u. R. J. H. DYSON gaben 112° an). Der Schmp. von 4,6-Dibrom-resorcin wurde bisher immer zu $110-112^{\circ}$ angegeben^{7, 8, 11}, während aus den letzten Jahren zwei Angaben zu 115° vorliegen¹². Tatsächlich wurden auch bei einem durch direkte Bromierung von Resorcin hergestelltem Produkt nach Kristallisation aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. $116^{\circ}5'$ erhalten. Misch-Schmp. zwischen den nach J. ZEHENTER bzw. M. KOHN u. G. LÖFF und nach H. H. HODGSON und R. J. H. DYSON erhaltenen Kristallen vom Schmp. $116^{\circ}5'$ gaben keine Erniedrigung.

Methylierung^{4, 8}: $1^{\circ}35$ g (0,005 Mol) 4,6-Dibrom-resorcin vom Schmp. $116^{\circ}5'$ (hergestellt nach H. H. HODGSON u. R. J. H. DYSON) wurden mit $2^{\circ}5$ g Dimethylsulfat und 1 cm^3 Wasser versetzt, $1^{\circ}5$ g Kaliumcarbonat zugegeben und unter heftigem Schütteln 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Zu dem etwas abgekühlten Reaktionsgemisch wurde noch zweimal je $1^{\circ}5$ g Kaliumcarbonat und 1 cm^3 Wasser zugesetzt und aufgeköcht. Durch Verdünnen und Filtrieren wurden $0^{\circ}9$ g, aus dem Filtrate durch neuerliche Methylierung weitere $0^{\circ}2$ g Dimethyläther erhalten, insge-

¹⁰ A. EINHORN u. F. HOLLANDT. Liebigs Ann. Chem. 301 (1898) 95 geben $135-136^{\circ}$ an.

¹¹ K. W. ROSENMUND und W. KUHNHENN, Ber. dtsh. chem. Ges. 56 (1923) 1267; D. TISCHTSCHENKO, Chem. Zbl. II (1928) 767.

¹² GRACE POTTER RICE, J. Amer. chem. Soc. 48 (1927) 3125; M. W. LICHSCHERSTOW, Chem. Zbl. I (1934) 1476.

samt also 1·1 g, d. s. 74% d. Th. Der Schmp. des Rohproduktes lag bei 140°, nach Kristallisation aus Methanol wurden gelbliche Nadeln vom Schmp. 141·5° erhalten.

Auf gleiche Weise wurde aus, durch direkte Bromierung von Resorcin erhaltenen 4,6-Dibrom-resorcin vom Schmp. 116·5° 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther vom Schmp. 141·5° (korr) in farblosen Nadeln erhalten. Ein Misch-Schmp. mit dem nach H. H. HODGSON und R. J. H. DYSON erhaltenen Produkt gab keine Depression.

2-Amino-4,6-dibrom-resorcin-dimethyläther: Die Methylierung des 2-Nitro-resorcins⁹ erfolgte nach H. KAUFFMANN und W. FRANCK¹³. Aus 13 g wurden 13 g Methyläther erhalten, eine neuerliche Methylierung des Filtrates gab nur mehr 0·5 g Methyläther. Die angegebene Reinigung mit Lauge war entbehrlich, durch direkte Kristallisation des Rohproduktes aus Alkohol wurden farblose Nadeln vom Schmp. 130° erhalten. Die Bromierung zum Dibromderivat in Essigsäurelösung blieb unvollständig, erst durch direkte Einwirkung von Brom, ohne Anwendung eines Lösungsmittels wurde reines Dibromderivat gebildet, die Ausbeute betrug etwa 60% d. Th.

10·23 g (0·3 Mol) 2-Nitro-4,6-dibrom-resorcin-dimethyläther wurden in 30 cm³ kochendem Alkohol gelöst und nach und nach mit einer warmen Lösung von 23 g Zinnsalz in 20 cm³ Salzsäure (d=1·19) versetzt. Nach anfänglicher Kühlung wurde 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Zusatz von Kalilauge wurde das Amin gefällt, filtriert, und aus heißem Alkohol unter Abtrennung schwerer löslicher Anteile umgelöst. Durch Fällung mit Wasser wurden 8·6 g 2-Amino-4,6-dibrom-resorcin-dimethyläther erhalten, d. s. 92% d. Th.

0·91 g Sbst.: 0·1105 g AgBr (CARIUS); 3·477 mg Sbst.: 0·145 cm³ N (734 mm, 19°);
0·197 g Sbst.: 0·29 g AgJ (ZEISEL).

C₈H₈(OCH₃)₂NBr₂. Ber. Br 51·45, N 4·5, CH₃O 19·9.

Gef. „ 51·68, „ 4·7, CH₃O 19·45.

2-Amino-4,6-dibrom-resorcin-dimethyläther kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 95° (aus Alkohol).

Eliminierung der Aminogruppe: 3·11 g (0·01 Mol) 2-Amino-4,6-dibrom-resorcin-dimethyläther wurden mit 10 cm³ Schwefelsäure (d=1·84) und 50 cm³ Wasser versetzt und bei Zimmertemperatur

¹³ Ber. dtsch. chem. Ges. 40 (1907) 4002; A. BAEYER, Liebigs Ann. Chem. 372 (1910) 126.

mit 0·8 g Natriumnitrit in Teilen versetzt, wobei nach einigem Schütteln der größte Teil in Lösung ging. Das Filtrat wurde mit 50 cm³ Alkohol am Rückflußkühler gekocht, bis nur mehr schwacher Geruch nach Acetaldehyd wahrnehmbar war. Beim Einengen kristallisierten dunkelrote Nadeln (Schmp. und Misch-Schmp. 139 bis 140°), die nach Vakuumdestillation und Kristallisation des Destillates aus Alkohol 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther in farblosen Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 141·5° gaben.