

Über alkylierte Resorcine.

Von

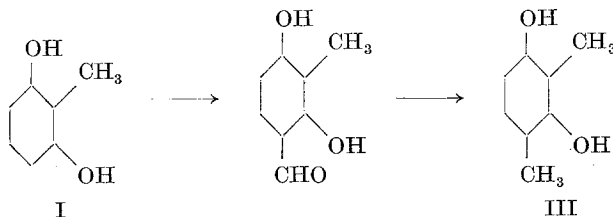
A. Bauer-Benedikt und H. Punzengruber.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. Febr. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Febr. 1950.)

Zwei kürzlich zu unserer Kenntnis gelangte Arbeiten englischer Forscher¹ sind der Anlaß, die Ergebnisse schon lang vollendeter Versuche² mitzuteilen, die wir in anderem Zusammenhang bringen wollten.

Wilson Baker, H. F. Bondy, J. F. W. McOmie und H. R. Tunnicliff beschreiben die Isolierung von 2-Methylresorcin und von 2,4-Dimethylresorcin aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, die bei der Tieftemperaturverkokung anfällt. Wir haben uns mit der Untersuchung der höher-siedenden Phenole beschäftigt, die aus bestimmten Fraktionen der Kohlehydrierung nach Bergius isoliert wurden. Aus den wasserlöslichen Anteilen wurden Brenzkatechin, 2-Methylresorcin (I), Schmp. 119 bis 120°, und aus deren Mutterlaugen ein 2wertiges Phenol vom Schmp. 108 bis 109° der Formel C₈H₁₀O₂ isoliert. Die Konstitution dieses Produktes haben wir auf folgendem Wege bewiesen:



III erwies sich mit der Verbindung C₈H₁₀O₂ als identisch. Außerdem wurden von uns Homobrenzkatechin und Isohomobrenzkatechin nachgewiesen.

¹ J. chem. Soc. London 1949, 2834.

² Arbeiten mit A. Bauer in den Jahren 1943 bis 1944; Dissertation H. Punzengruber, März 1947.

Für andere Versuche benötigten wir höher alkylierte Resorcinderivate. Die Methylresorcine haben wir durch die Anwendung der nach *Adams* und *Levine* verbesserten *Gattermanns*chen Aldehydsynthese und Reduktion der Aldehyde nach *Clemmensen* dargestellt.

Wir sind von drei verschiedenen Ausgangsmaterialien ausgegangen:

1. Resorcin, 2. Methylresorcin, 3. Orcin.

Die Zwischen- und Endprodukte dieser Synthesereihen sind in den Tabellen 1 bis 3 enthalten.

Tabelle 1.

Verbindung	Schmp. °	Ausbeute %	Literatur
Resorcin	110,5	—	
Resorcyraldehyd	135	73	<i>B. Adams</i> und <i>I. Levine</i> , <i>J. Amer. chem. Soc.</i> 45 , 2373 (1923).
4-Methylresorcin	104	55	<i>T. B. Johnson</i> und <i>F. W. Lane</i> , <i>J. Amer. chem. Soc.</i> 43 , 348 (1921).
2,4-Dioxy-5-methylbenzaldehyd	146	50	<i>L. Gattermann</i> , <i>Liebigs Ann. Chem.</i> 357 , 340 (1907).
4,6-Dimethylresorcin	125	77	Auf anderem Wege dargestellt: <i>T. L. Davis</i> und <i>J. F. Walker</i> , <i>J. Amer. chem. Soc.</i> 52 , 358 (1930).
2,6-Dioxy-3,5-dimethylbenzaldehyd	156,5	22	<i>A. Robertson</i> und <i>R. Robinson</i> , <i>J. chem. Soc. London</i> 1927 , 2196.
2,4,6-Trimethylresorcin	152	66	Auf anderem Wege dargestellt: <i>E. Knecht</i> , <i>Liebigs Ann. Chem.</i> 215 , 100 (1882).

Tabelle 2.

Verbindung	Schmp. °	Ausbeute %	Literatur
2-Methylresorcin	119—120	—	
2,4-Dioxy-3-methylbenzaldehyd	153	53	<i>E. T. Jones</i> und <i>A. Robertson</i> , <i>J. chem. Soc. London</i> 1932 , 1689. Vgl. Anm. 1.
2,4-Dimethylresorcin	109	35	<i>Y. Asahina</i> und <i>S. Nonomura</i> , <i>J. pharmac. Soc. Japan</i> 54 , 79 (1934). Vgl. Anm. 1.
2,4-Dioxy-3,5-dimethylbenzaldehyd	184—185	55	Unbekannt.
2,4,6-Trimethylresorcin	153	90	Siehe Tabelle 1.

Von den in Tabelle 1 und 2 enthaltenen Verbindungen sind die meisten bekannt, aber teilweise auf anderen Wegen hergestellt worden.

Die Gewinnung eines Tetramethylresorcins war nach 1 und 2 nicht möglich, da die Einführung einer Aldehydgruppe in das 2,4,6-Trimethylresorcin, wie zu erwarten, nicht gelang.

Zum 2,4,5,6-Tetramethylresorcin gelangten wir erst, als wir vom Orcin ausgingen.

Tabelle 3.

Verbindung	Schmp. °	Ausbeute %	Literatur
Orcin	108	—	
Orcylaldehyd	152	40	<i>R. Adams</i> und <i>I. Levine</i> , <i>J. Amer. chem. Soc.</i> 45 , 2373 (1923).
4,5-Dimethylresorcin ...	136—137	54	Auf anderem Wege dargestellt: <i>G. Koller</i> und <i>E. Kandler</i> , <i>Mh. Chem.</i> 56 , 234 (1930).
2,3-Dimethyl-4,6-dioxybenzaldehyd	196—197	85	<i>A. Butenandt</i> und <i>F. H. Stodola</i> , <i>Liebigs Ann. Chem.</i> 539 , 40 (1939). <i>P. Karrer</i> und <i>E. Schick</i> , <i>Helv. chim. Acta</i> 26 , 800 (1943).
4,5,6-Trimethylresorcin .	163—164	80	Wie bei 2,3-Dimethyl-4,6-dioxybenzaldehyd.
3,4,5-Trimethyl-2,6-dioxybenzaldehyd ...	140—141	80	
2,4,5,6-Tetramethylresorcin	161—162	66	

Von den in der Tabelle 3 enthaltenen Verbindungen waren, als wir unsere Versuche beendeten, der 3,4,5-Trimethyl-2,6-dioxybenzaldehyd und das 2,4,5,6-Tetramethylresorcin unbekannt. Kürzlich kam eine Arbeit von *A. Robertson* und *W. H. Whalley*³ zu unserer Kenntnis, nach der die beiden Verbindungen auf dem gleichen Wege vom 4,5,6-Trimethylresorcin ausgehend dargestellt wurden. Trotz der von uns gefundenen höheren Schmelzpunkte ist an der Identität der Verbindungen nicht zu zweifeln. Die genannten englischen Autoren bringen in ihrer Arbeit einen strengen Konstitutionsbeweis für das 4,5,6-Trimethylresorcin, für das noch die Konstitution eines 2,4,5-Trimethylresorcins möglich gewesen wäre.

Wir haben uns auch mit der Darstellung äthylierter Resorcine beschäftigt. In Bestätigung der Angaben von *R. C. Shah* und *P. R. Mehta*⁴

³ *J. chem. Soc. London* **1949**, 3038.

⁴ *J. Indian chem. Soc.* **13**, 358 (1936).

gelang es uns nicht, mittels der *Hoesch*-Synthese vom 4,6-Diäthylresorcin aus zum 2,6-Dioxy-3,5-diäthylacetophenon zu gelangen. Auch mittels der *Friedel-Crafts*schen Reaktion gelang die Einführung eines Acetylrestes in die Stellung 2 des 4,6-Diäthylresorcins nicht. Wir haben jedoch das 2,4,6-Triäthylresorcin auf zwei anderen Wegen erhalten. Bei dem einen gingen wir vom 2,4-Diäthylresorcin aus. Dieses erhielten wir aus Resorcindiacetat, das der *Friess*chen Verschiebung unter den von *K. W. Rosenmund*, *R. Buchwald* und *Th. Deligiannis*⁵ angegebenen Bedingungen unterworfen wurde. Bei dieser Reaktion entsteht das 2,4-Diacetylresorcin als Hauptprodukt; daneben bildet sich das leicht abtrennbare 4,6-Diacetylresorcin. Nach *Rosenmund* und Mitarbeitern gelingt aber die Überführung des 2,4-Diacetylresorcins in das 2,4-Diäthylresorcin nicht, da dabei unter Abspaltung der in Stellung 2 befindlichen Acetylgruppe 4-Äthylresorcin entstehen soll. Unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen gelang uns aber die *Clemmensen*-Reduktion zum 2,4-Diäthylresorcin. Über diese Verbindung liegt eine uns im Original nicht zugängliche Beschreibung⁶ der Reduktion des 2-Äthyl-4-acetylresorcins und die Angabe des Schmelzpunktes von 2,4-Diäthylresorcin von 96 bis 97° vor. Dieses ließ sich mit Hilfe der *Hoesch*-Synthese leicht in das 6-Acetyl-2,4-diäthylresorcin, Schmp. 109 bis 110°, umwandeln, dessen Reduktionsprodukt nach *Clemmensen* das bisher unbekannte 2,4,6-Triäthylresorcin vom Schmp. 80 bis 81° lieferte.

Der zweite Weg geht vom 4-Äthylresorcin aus, dessen Diacetat bei der *Friess*chen Verschiebung das 2,6-Diacetyl-4-äthylresorcin lieferte⁵. Bei der *Clemmensen*-Reduktion dieses Stoffes erhielten wir ein Produkt, das mit dem oben beschriebenen 2,4,6-Triäthylresorcin identisch war. Erst vor kurzem sind wir in den Besitz einer Literaturstelle von *S. D. Limaye*⁷ gekommen, der ebenfalls das 2,4,6-Triäthylresorcin darstellt. Unter den in Chem. Abstr. referierten drei Methoden ist auch eine erwähnt, bei welcher der erste von uns eingeschlagene Weg begangen wird. Der indische Autor erhielt so das 2,4,6-Triäthylresorcin, für das er einen Schmp. von 85° angibt.

Das 2,4,5,6-Tetraäthylresorcin haben wir noch nicht mit Sicherheit erhalten. Wir hoffen aber, es durch Reduktion des bei der *Friess*chen Verschiebung des Diacetats des 2,4,6-Triäthylresorcins erhaltenen Stoffgemisches darstellen zu können. Wir werden später darüber berichten.

Für die Anregung zu dieser Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* bestens.

⁵ Arch. Pharmaz. 271, 342 (1933).

⁶ *S. D. Limaye* und *D. B. Limaye*, Rasayanam (J. Progr. chem. Sci.) 1, 109^{*} (1937); Chem. Zbl. 1938 I, 2361.

⁷ Rasayanam (J. Progr. chem. Sci.) 1943, 246; Chem. Abstr. 1944, 4258⁴.

Experimenteller Teil.

Isolierung von 2-Methylresorcin und 2,4-Dimethylresorcin.

Eine Phenolfraktion aus der Kohlehydrierung nach *Bergius* von der Siedegrenze 230 bis 270° wurde mit Wasser extrahiert. Aus der wäßr. Lösung wurden die Phenole durch Extraktion mit Äther gewonnen und einer fraktionierten Destillation unterworfen. Aus der bei 99 bis 100°/0,8 mm erhaltenen Fraktion wurde durch Kristallisation aus Benzol 2-Methylresorcin vom Schmp. 119 bis 120° gewonnen; aus dessen Mutterlaugen ließ sich durch fraktionierte Kristallisation 2,4-Dimethylresorcin isolieren, Schmp. 110°.

$C_8H_{10}O_2$. Ber. C 69,54, H 7,30. Gef. C 69,44, H 7,48.

2,4-Dioxy-3-methylbenzaldehyd. Zu einer Lösung von 20 g 2-Methylresorcin in 200 ml absol. Äther wurden 47 g Zinkcyanid zugesetzt und unter starkem Schütteln trockenes HCl-Gas während 2 Stdn. eingeleitet. Es trat Aldimidabscheidung ein. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach einigem Stehen in der üblichen Weise. Der aus der wäßr. Zersetzungslösung ausgefallene Aldehyd schmolz nach dem Umlösen aus Benzol bei 152°. Ausbeute: 70% d. Th.

2,4-Dimethylresorcin. 12 g des obigen Aldehyds wurden mit 75 ml Alkohol, 30 ml Eisessig, 300 ml HCl (1:2) und 10 g Zinkamalgam 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Art und Weise. Nach 2maliger Destillation im Vak. wurde aus Benzol bis zur Schmelzpunktskonstanz von 110° umgelöst. Mit dem aus dem Rohphenolgemisch isolierten 2,4-Dimethylresorcin trat keine Depression des Schmelzpunktes auf. Ausbeute: 50%.

Das Zinkamalgam wurde in folgender Weise dargestellt: In 100 g einer 5%igen $HgCl_2$ -Lösung wurden 50 g Zinkstaub eingetragen und unter häufigem Schütteln 1 Std. stehen gelassen. Die Lösung wurde abgegossen und das Amalgam 3mal mit 10%iger HCl gewaschen.

Nachstehende Angaben betreffen die in den Tabellen 1 bis 3 enthaltenen Verbindungen, soweit sie auf anderem als in der angeführten Literatur beschriebenen Wege dargestellt wurden.

2,4,6-Trimethylresorcin.

a) *Aus Resorcin.* Das 4,6-Dimethylresorcin wurde aus 4,6-Dioxy-3-methylbenzaldehyd durch Reduktion nach *Clemmensen* gewonnen. 4,5 g des Aldehyds wurden in einem Gemisch von 25 ml Alkohol und 10 ml Eisessig gelöst, 25 g Zinkamalgam und 100 ml HCl (1:2) zugefügt und 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abgießen vom Zink wurde mit NaCl gesättigt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit 8%iger $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen; nach dem Trocknen wurde der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand in gutem Vak. destilliert und aus Benzol umgelöst. Schmp. 125°.

Zur Darstellung des 2,4,6-Trimethylresorcins wurde der 3,5-Dimethyl-2,6-dioxybenzaldehyd der *Clemmensen*-Reduktion unterworfen, die wie oben ausgeführt wurde. Nach der Reinigung durch Vakuumdestillation und Kristallisation aus Benzol wurden Blättchen aus Benzol vom Schmp. 152° erhalten.

b) *Aus 2-Methylresorcin.* Der 2,4-Dioxy-3,5-dimethylbenzaldehyd wurde auf folgende Weise dargestellt: Zu einer Lösung von 3 g 2,4-Dimethylresorcin in 30 ml Äther wurden 6,4 g Zinkcyanid zugesetzt und unter starkem

Schütteln 2 Stdn. HCl-Gas eingeleitet. Nach 50 Min. trat die Abscheidung des Aldimids ein. Nach Stehen über Nacht wurde in der üblichen Weise zersetzt und der ausgefallene Aldehyd der Destillation unterworfen. Nach weiterer Reinigung durch Kristallisation aus verd. Alkohol war der Schmp. 184 bis 185°.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65,05, H 6,07. Gef. C 65,10, H 6,02.

Die *Clemmensen*-Reduktion des Aldehyds wurde wie oben beschrieben ausgeführt. Das erhaltene Produkt war nach Schmp. und Mischschmp. mit dem obigen Präparat von 2,4,6-Trimethylresorcin identisch.

2,4,5,6-Tetramethylresorcin.

3,4,5-Trimethyl-2,6-dioxybenzaldehyd. 0,5 g 4,5,6-Trimethylresorcin wurden in 5 ml absol. Äther gelöst und unter Kühlung trockenes HCl-Gas eingeleitet. Das Aldimidchlorhydrat schied sich nach kurzer Zeit aus. Nach 2stünd. Stehen wurde nach Abgießen des Äthers mit Wasser verkocht. Der ausgefallene Aldehyd konnte durch Destillieren und Umkristallisieren aus Benzol gereinigt werden. Schmp. 140 bis 141°. Ausbeute: 80% d. Th.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66,65, H 6,71. Gef. C 66,50, H 6,75.

1 g des obigen Aldehyds wurden in einem Gemisch von 10 ml Alkohol und 4 ml Eisessig gelöst, 5 g Zinkamalgam zugesetzt und mit 30 ml HCl (1:2) 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das 2,4,5,6-Tetramethylresorcin aus wäbr. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 161,5 bis 162,5°. Ausbeute: 66% d. Th.

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72,26, H 8,49. Gef. C 72,30, H 8,60.

2,4,6-Triäthylresorcin.

a) Aus 2,4-Diacetylresorcin. Zur Darstellung dieses Stoffes wurden 33 g Resorcindiacetat mit 50 g gut gepulvertem $AlCl_3$ versetzt und im Ölbad auf 70° erwärmt. Innerhalb einer halben Std. steigert man die Temp. auf 130° und hält auf dieser Temp. zirka 4 Stdn. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und verd. HCl zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das 2,4-Diacetylresorcin scheidet sich in der Vorlage in Form schöner weißer Nadeln ab, die aus Methanol umkristallisiert wurden. Nach dem Trocknen lag der Schmp. bei 87 bis 89°.

In den späteren Anteilen der Wasserdampfdestillation geht 4,6-Diacetylresorcin über, das vom 2,4-Diacetylresorcin durch Destillation im Hochvak. getrennt werden kann.

2,4-Diäthylresorcin. 0,5 g 2,4-Diacetylresorcin wurden in 10 ml Eisessig mit 2 g Zinkamalgam und 20 ml HCl (1:1) zum Sieden erhitzt. Während 1 Std. wurde alle 10 Min. je 1 ml konz. HCl zugefügt und darnach die Reaktion abgebrochen. Nach dem Abgießen vom überschüssigen Zink wurde mit NaCl gesättigt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit 8%iger $NaHCO_3$ -Lösung durchgeschüttelt und mit NaCl getrocknet; ihr Rückstand wurde im Hochvak. destilliert. Das übergehende gelbe Öl erstarrt bald zu Kristallen, die aus Petroläther umgelöst mit 60% Ausbeute das 2,4-Diäthylresorcin vom Schmp. 91 bis 92° ergaben.

Das 6-Acetyl-2,4-diäthylresorcin wurde aus 0,5 g 2,4-Diäthylresorcin, das in 7 ml absol. Äther gelöst war, durch Zusatz von 0,2 g Acetonitril und 0,2 g getrocknetem Zinkchlorid durch Einleiten von trockenem HCl-Gas hergestellt. Das Ketimidchlorhydrat schied sich bald aus und wurde nach

2stünd. Stehen durch Kochen mit Wasser hydrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde aus Alkohol umgelöst und in 20%iger Ausbeute eine Substanz vom Schmp. 109 bis 110° erhalten.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69,20, H 7,75. Gef. C 69,10, H 8,15.

0,05 g dieses Stoffes wurden mit 0,5 g Zinkamalgame in 20 ml Eisessig mit 2 ml HCl (1 : 1) 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Produkt im Hochvak. destilliert und dann aus Petroläther umgelöst. In 45%iger Ausbeute wurden Kristalle vom Schmp. 80 bis 81° erhalten. Aus der Analyse ergibt sich, daß das 2,4,6-Triäthylresorcin vorliegt.

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74,19, H 9,34. Gef. C 74,30, H 9,22.

b) Aus 4-Äthylresorcin. Das 4-Äthylresorcin wurde nach K. W. Rosenmund⁵ in das 4-Äthyl-2,6-diacetylresorcin vom Schmp. 73 bis 74° übergeführt. Seine Reduktion nach Clemmensen wurde wie oben beschrieben ausgeführt. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther wurden Kristalle erhalten, die bei 80 bis 81° schmolzen und mit dem oben beschriebenen 2,4,6-Triäthylresorcin aus 6-Acetyl-2,4-diäthylresorcin identisch waren.

Über Potentiale: Bodenquecksilber/Meßlösung in der Polarographie.

(Kurze Mitteilung.)

Von

N. Konopik.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 24. April 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1950.)

Bei der kathodischen Abscheidung von Sb^{3+} aus 1 n NaOH an der Hg-Tropfelektrode unter Verwendung von Bodenquecksilber als Anode ergaben sich zweifache Differenzen hinsichtlich des auf die gesättigte Kalomelektrode bezogenen Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ (alle auf das Bodenquecksilber bezogenen Potentiale werden mit \mathcal{E} bezeichnet):

1. Unsere eigenen Werte $E_{1/2}$ — zusammengesetzt aus den am Polarogramm abgelesenen $\mathcal{E}_{1/2}$ -Werten und dem Ruhepotential des Systems Hg/1 n NaOH gegen eine gesättigte Kalomelektrode — lagen für Sb-Konzentrationen von etwa 10^{-3} m mit — 0,90 bis — 0,95 V wesentlich positiver als die in der Literatur angegebenen Werte: — 1,17 bzw. — 1,26 V^{1, 2}.

2. Für kleinere Konzentrationen von Sb^{3+} (10^{-4} m und kleiner) verschoben sich die aus dem Polarogramm folgenden $\mathcal{E}_{1/2}$ -Werte zu

¹ J. Heyrovsky, Polarographie, S. 203. Wien 1941.

² I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, Polarography, S. 262, 481. New York. 1941, Reprint 1946.