

373. Adolf Sonn: Über die Alkylierung von Dihydro-resorcinen.

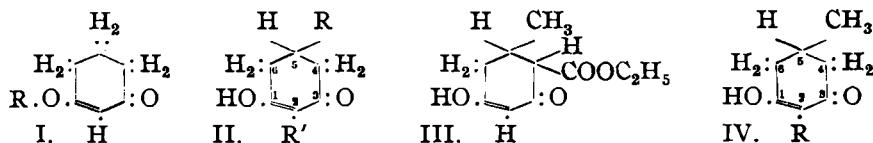
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]
(Eingegangen am 21. November 1932.)

Durch Umsetzung des Silbersalzes von Dihydro-resorcin (I; R = H) mit Brom- oder Jodalkyl erhielt Merling¹⁾ den entsprechenden Äther: I. Vorländer²⁾, der viele substituierte Dihydro-resorcine synthetisch darstellte, glaubte, durch Behandlung ihrer Alkalosalze mit Alkylhalogeniden ebenfalls nur Äther erhalten zu haben, so daß die Gewinnung von homologen Dihydro-resorcin-Verbindungen (II) auf diese Weise nicht möglich wäre. Vor einigen Jahren ist nun schon gezeigt worden, daß diese Annahme nicht zutrifft³⁾. Es konnten z. B. durch Umsetzung der Kaliumsalze von 5-Methyl-dihydro-resorcylsäure-ester (III) und von 5-Methyl-dihydro-resorcin (IV, R = H) mit Jodmethyl die homologen 2-Methyl-Derivate erhalten werden.

Es ist seitdem eine ganze Reihe von 5-substituierten Dihydro-resorcinen der Einwirkung von Alkylhalogeniden bei Gegenwart von Alkali unterworfen worden, und es hat sich gezeigt, daß sich mit den einfacheren Alkylhalogeniden außer der Methyl-Gruppe, der Benzyl- und der Allyl-Rest mit guter Ausbeute in die 2-Stellung der Dihydro-resorcine einführen lassen, während Äthyljodid und seine Homologen in geringem Umfang in dieser Weise reagieren. Es tritt also Verknüpfung am C-Atom in Stellung 2 vorwiegend nur ein bei Anwendung von Alkylhalogeniden, bei denen das Halogen lockerer gebunden ist, als bei den Methyl-Homologen.

Bei Keto-Enol-Tautomerien von Mono-keto-Verbindungen (Cyclohexanonen, 3-Oxy-cumaron-Derivaten), hat v. Auwers⁴⁾ ähnliche Verhältnisse gefunden. Bekannt sind die C-Alkylierungen von Claisen⁵⁾ bei einfachen Phenolen mit Benzyl- und Allylbromid. Claisen⁵⁾ und v. Auwers⁴⁾ heben auch schon hervor, daß die Valenz-Beanspruchung der Radikale ein Faktor von wesentlicher Bedeutung bei diesen Reaktionen ist.

Ebenso wie bei den in 5-Stellung mono-alkylierten Dihydro-resorcinen läßt sich, wie Desai⁶⁾ vor kurzem gezeigt hat, auch bei 5,5-disubstituierten Verbindungen dieser Reihe (Dialkyl-dihydro-resorcinen, Spiro-hexandion-1,3-Verbindungen) eine C-Alkylierung durchführen. Über das Verhalten der von mir dargestellten 5-substituierten Dihydro-resorcine und ihrer 2-Alkyl-Derivate gegenüber Halogenen wird an anderer Stelle berichtet werden. Im Nachfolgenden wird nur die Einführung der Allyl- und der Benzyl-Gruppe in das 5-Methyl-dihydro-resorcin⁷⁾ beschrieben.



¹⁾ A. 278, 20 [1893]. ²⁾ A. 294, 257 [1896].

³⁾ A. Sonn, B. 62, 3012 [1929], 64, 1847 [1931]; ferner Dissertat. E. Schmidt, Königsberg i. Pr., 1924, und Dissertat. Ch. Rieß, Königsberg i. Pr., 1925.

⁴⁾ B. 61, 408 [1928], 65, 828 [1932]. ⁵⁾ A. 442, 221 [1925].

⁶⁾ C. 1932, II 3425; Journ. chem. Soc. London 1932, 1079.

⁷⁾ v. Schilling u. Vorländer, A. 308, 192 [1899]; A. Sonn, B. 64, 1848 [1931].

Beschreibung der Versuche.

5-Methyl-2-allyl-dihydro-resorcin (IV, R = CH₂:CH.CH₂-).

Eine Lösung von 5.7 g 5-Methyl-dihydro-resorcin in der berechneten Menge 20-proz. Kalilauge (2.5 g KOH) wird nach Zusatz von 6 g Allylbromid einige Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man das Öl in Äther auf, trennt von der wäßrigen Schicht ab und entzieht dem Äther das C-allylierte Produkt durch mehrfaches Ausschütteln mit Alkalilauge. Die beim Ansäuern ausfallende Emulsion erstarrt bald. Aus heißem Wasser erhält man derbe, vielfach miteinander verwachsene Krystalle, die beim Erhitzen nach vorheriger Sinterung bei 133—134° schmelzen.

0.1302 g Sbst.: 0.3456 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂ (166). Ber. C 72.25, H 8.5. Gef. C 72.39, H 8.8.

5-Methyl-2-benzyl-dihydro-resorcin (IV, R = —CH₂.C₆H₅).

Eine Lösung von 6 g 5-Methyl-dihydro-resorcin in 20-proz. Kalilauge (2.8 g KOH) erhitzt man nach Zugabe von 6 g Benzylchlorid 1 bis 2 Stdn. am Rückflußkühler. Die nach dem Abkühlen halbfeste, rötliche Masse wird in Äther aufgenommen, und man schüttelt die sauren Bestandteile mit Alkalilauge aus. Beim Ansäuern fällt eine alsbald erstarrende Emulsion. Aus verd. Methylalkohol (3 Wasser : 1 Alkohol), aus einem Gemisch gleicher Volumina Wasser und Acetonitril oder am besten aus 70-proz. Lüssigsäure erhält man die Verbindung als schmale, lange Prismen. Sie schmelzen von 132—134°, nachdem schon einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist.

0.1258 g Sbst.: 0.3580 g CO₂, 0.0824 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₂ (216). Ber. C 77.74, H 7.45. Gef. C 77.62, H 7.32.

5-Methyl-2,2-dibenzyl-dihydro-resorcin.

Die ätherische Lösung des Benzylierungsprodukts, der das Mono-benzyl-Derivat entzogen war, hinterließ nach dem Abdunsten ein Öl, aus dem sich nach längerem Stehen Krystalle abschieden. Sie erwiesen sich als Dibenzyl-Verbindung. Aus Methylalkohol scheidet sie sich in Form von kleinen, glänzenden, rhomboedrischen Krystallen vom Schmp. 129° aus.

0.1324 g Sbst.: 0.3583 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₂ (306). Ber. C 82.35, H 7.2. Gef. C 82.02, H 7.35.