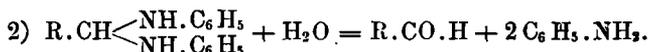
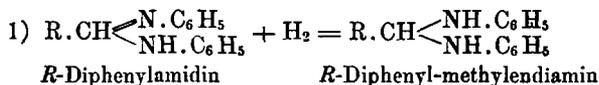


356. G. Merling: Über die Umwandlung von Carbonsäuren in ihre Aldehyde.

[Vorläufige Mitteilung.]¹⁾

(Eingegangen am 4. Juni 1908; mitget. in d. Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Bei meinen jahrelangen, auf die Synthese von Riechstoffen gerichteten Arbeiten, die im Laboratorium der Höchster Farbwerke ausgeführt wurden und über die im Zusammenhang demnächst ausführlicher berichtet werden soll, kam ich oft in die Lage, hydroaromatische Carbonsäuren in ihre Aldehyde verwandeln zu müssen. Da die bis dahin bekannten Bildungsweisen von Aldehyden aus Säuren erfahrungsgemäß sehr geringe Ausbeuten liefern und auch für meine Zwecke, wie Versuche lehrten, sich als ganz ungeeignet erwiesen, so bemühte ich mich, ein ergiebigeres Verfahren aufzufinden, welches eventuell auch technisch die Gewinnung von Aldehyden aus den zugehörigen Carbonsäuren ermöglichen sollte. Ein solches fand ich, indem ich die betr. Carbonsäuren nach bekannten Methoden in Diphenylamidine verwandelte, diese zu Diphenyl-methylendiaminbasen reduzierte und die letzteren mit verdünnten Mineralsäuren erhitze, wobei sie in Anilin und die gewünschten Aldehyde zerfallen, ein Vorgang, der durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht wird:



Die Umwandlung der Carbonsäuren in die zugehörigen Diphenylamidine wird mit Vorteil über die Säurechloride, die Säureanilide und die aus letzteren und Phosphorpentachlorid leicht erhältlichen Phenylimidchloride bewirkt. Die durch gelindes Erhitzen im Vakuum von Phosphoroxychlorid befreiten Phenylimidchloride — meist dickliche, hellbraune Öle — werden unter Kühlung in die vierfache theoretische Menge Anilin eingetragen, das Öl zur Vollendung der Reaktion mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, alsdann in der achtfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst und in die siedende Lösung nach und nach die drei- bis zehnfache theoretische Menge Natrium eingetragen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird Alkohol und Anilin im Wasserdampfstrom übergetrieben und die Destillation unter

¹⁾ Veranlassung zu dieser vorläufigen Notiz gab eine von befreundeter Seite mir gemachte Mitteilung, nach welcher das gleiche Thema auch von anderer Seite mit Erfolg bearbeitet wird.

brochen, sobald eine Probe des übergelassenen Öls, in verdünnter Salzsäure gelöst, beim Erhitzen durch Ausscheidung von Aldehyd sich trübt, ein Zeichen, daß kleine Mengen der Diphenylbase mit überzugehen beginnen. Die Hauptmenge der Methylendiaminbase bleibt mit wenig Anilin im Kolben als braune Ölschicht zurück. Sie wird von der alkalischen Lauge getrennt und ohne weitere Reinigung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure im Wasserdampfstrom der Destillation unterworfen, wobei der Aldehyd als farbloses oder gelbliches Öl mit den Wasserdämpfen übergeht. Die Reinigung der so gewonnenen Aldehyde erfolgte durch Destillation im Vakuum.

Das hier angedeutete Verfahren eignet sich, soweit aus den bisherigen Beobachtungen hervorgeht, vornehmlich zur Umwandlung hydroaromatischer Carbonsäuren in ihre Aldehyde. Die Ausbeute an letzteren schwankt hier zwischen 50 und 80% der berechneten Menge. Einer allgemeineren Anwendbarkeit aber als Darstellungsmethode für Aldehyde ist die Methode in ihrer gegenwärtigen Form nicht fähig, wie aus später zu beschreibenden Versuchen meiner früheren Mitarbeiter, der HHrn. Dr. Welde, Dr. Eichwede, Dr. Skita und Dr. Naumann hervorgeht, die das Verfahren auf Säuren aus der aromatischen und aliphatischen Reihe angewendet haben. Aus Benzoesäure z. B. konnten so nur 20% der berechneten Menge an Benzaldehyd gewonnen werden¹⁾, und bei manchen aliphatischen Säuren stellte die Ausbeute an Aldehyd sich noch geringer.

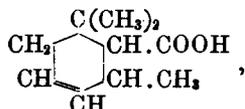
Wie mir scheinen will, hängt das gute Gelingen der in Frage kommenden Reaktionen wesentlich ab von dem Grade der Beständigkeit der betreffenden Diphenyl-methylendiaminbase: Der Umstand nämlich, daß in vielen Fällen neben den zu erwartenden Aldehyden große Mengen der Basen $R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ auftreten, läßt darauf schließen, daß hier die durch Reduktion der Amidine primär sich bildenden Diphenyl-methylendiaminbasen in der siedenden alkoholischen Lösung vorwiegend in Anilin und Schiff'sche Anhydrobasen $R \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ zerfallen, welche letztere alsdann weiter reduziert werden und so für die Aldehydgewinnung verloren gehen. Erwähnt sei noch, daß dieser Nebenvorgang, wenngleich in untergeordneterem Maße, sich auch bei der Verwandlung hydroaromatischer Säuren in Aldehyde abspielt.

Auf die vorstehend beschriebene Weise sind von meinen Herren Mitarbeitern und mir eine Reihe hydroaromatischer Aldehyde verschiedener Ringsysteme mit gutem Erfolge dargestellt worden. Ein

¹⁾ Wie Hr. Privatdozent Dr. A. Skita mir soeben mitteilt, hat er durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute an Benzaldehyd auf 30% steigern können.

näheres Eingehen auf diese Versuche muß einer späteren ausführlicheren Mitteilung vorbehalten bleiben; hier sei nur erwähnt, daß von hydroaromatischen Säuren, die ein größeres allgemeines Interesse beanspruchen, die β -Cyclogeraniumsäure (= β -Cyclogeraniumsäure), α -Cyclogeraniumsäure (= α -Cyclogeraniumsäure), β^3 -Cyclogeraniumsäure und β^4 -Cyclogeraniumsäure in ihre Aldehyde übergeführt wurden.

Die β^3 -Cyclogeraniumsäure,



erhielt ich durch Wasserabspaltung aus einer der schon bei früherer Gelegenheit ¹⁾ erwähnten Oxydihydrocyclogeraniumsäuren. Sie tritt, beiläufig, in zwei stereoisomeren Modifikationen vom Schmp. 75—76° und vom Schmp. 83—84° auf, deren Anilide bei 178° und bei 143—145° schmelzen. Das bei 178° schmelzende Anilid diente zur Darstellung des Aldehyds, des β^3 -Cyclocitrals. β^3 -Cyclocitral ist ein carvonartig und stechend riechendes Öl vom Sdp. 53—54°, 4 mm; 76°, 12 mm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 78.94, H 10.52.
Gef. » 78.99, 78.63, » 10.88, 10.72.

Ausbeute 60—70% der berechneten Menge.

Die in analoger Weise aus α - und β -Cyclogeraniumsäure (Schmp. des Anilids der α -Cyclogeraniumsäure 157—158°, der β -Cyclogeraniumsäure 162°) gewonnenen Aldehyde stimmen in allen ihren Eigenschaften mit den in der Literatur für α - und β -Cyclocitral angegebenen Eigenschaften genau überein. Die Ausbeute schwankt zwischen 60 und 80% der berechneten Menge. Bemerkenswert ist, daß der aus reiner α -Cyclogeraniumsäure erhaltene Rohaldehyd vom Sdp. 63—79°, 4.5 mm sich als ein Gemenge nahezu gleicher Teile von α - und β -Cyclocitral erwies. Die Umwandlung der α -Cyclogeraniumsäure in Aldehyd ist also von einer Verschiebung der Doppelbindung begleitet.

Miltitz bei Leipzig. Laboratorium von Schimmel & Co.

¹⁾ Diese Berichte 38, 980 [1905].