

117. A. Windaus und H. Schiele:

Notiz über das Verhalten einiger aromatischer Oxy-aldehyde.

[Aus d. Allgemein. Chem. Laborat. d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Februar 1923.)

I. Verhalten zu Jod und Kalilauge.

Wie Claisen¹⁾ zuerst gezeigt hat, liefert Oxymethylen-campher beim Behandeln mit Brom und Kalilauge *o*-Brom-campher und ameisensaures Kalium. Später hat Brühl²⁾ nachgewiesen, daß mit Jod und Kalilauge die Reaktion ähnlich verläuft und über ein Zwischenprodukt *o, o*-Dijod-campher entsteht.

Aus bestimmten Gründen interessierte es uns, ob aromatische Aldehyde, vor allem Oxy-aldehyde ein ähnliches Verhalten zeigen würden wie Oxymethylen-Verbindungen. Wir haben zunächst Benzaldehyd mit Jod und Kalilauge geschüttelt und haben aus dem Reaktionsprodukt in sehr guter Ausbeute Benzoesäure isolieren können. Dann haben wir die drei Oxy-benzaldehyde untersucht. Salicylaldehyd³⁾ spaltet mit Jod und Kalilauge ameisensaures Salz ab und gibt Jod-phenol; es ist übrigens vorteilhaft, einen Überschuß von Jod anzuwenden, weil man dann unter passenden Bedingungen⁴⁾ fast ausschließlich 2,4,6-Trijod-phenol erhält, während andernfalls ein Gemenge verschiedener Jod-phenole gebildet wird. Ganz ähnlich wie Salicylaldehyd verhält sich der *p*-Oxy-benzaldehyd. Dagegen wird im *m*-Oxy-benzaldehyd die Aldehydgruppe nicht abgespalten, sondern zur Carboxylgruppe oxydiert und ferner ein Wasserstoffatom durch Jod substituiert. Die Stellung des Jods in der gebildeten Jod-*m*-oxy-benzoesäure haben wir nicht ermittelt. Der 3-Methyl-6-oxy-benzaldehyd und der β -Naphthol- α -aldehyd zeigen wieder das Verhalten des *o*- und *p*-Oxy-benzaldehyds, aus ersterem haben wir das 3,5-Dijod-4-oxy-1-methyl-benzol bereitet und schließlich den β -Naphthol-aldehyd in das 1-Jod-2-oxy-naphthalin übergeführt.

Die hier beschriebenen Versuche finden ein Analogon in der Reaktion von Dakin⁵⁾, nach der *o*- und *p*-Oxy-benzaldehyd beim Behandeln mit alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung mehrwertige Phenole liefern; hier wird also die Aldehydgruppe durch Hydroxyl, in unserem Falle durch Jod ersetzt. Im *m*-Oxy-benzaldehyd wird dagegen bei beiden Umsetzungen die Aldehydgruppe zu Carboxyl oxydiert.

Benzaldehyd: Eine Aufschwemmung von 1 g Benzaldehyd in verd. Kalilauge wurde mit einer wäßrigen Lösung von 4 g Jod in 8 g Kaliumjodid versetzt und das Gemenge einige Stunden geschüttelt. Beim Versetzen der Lösung mit schwefliger Säure und Schwefelsäure fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus verd. Alkohol umkrystallisiert und durch Sublimation gereinigt wurde. Der Schmp. des Sublimats lag bei 121°, der Misch-Schmp. mit reiner Benzoesäure zeigte keine Depression.

$C_7H_6O_2$. Ber. C 68,54, H 4,93.
Gef. » 68,64, » 5,05.

Salicylaldehyd: 2 g frisch destillierter Salicylaldehyd wurden in verd. Kalilauge gelöst und unter Kühlung langsam mit 12 g Jod in Kaliumjodid-Lösung ver-

1) A. 281, 345 [1894]. 2) B. 37, 2156 [1904].

3) Salicylaldehyd, mit Jod und Quecksilberoxyd behandelt, liefert Monojod- und Dijod-salicylaldehyd, vergl. J. pr. [2] 59, 114 [1899].

4) B. 56, 234 [1923]. 5) C. 1910, I 634.

setzt. Nach 2 Stdn. wurde mit schwefliger Säure und Schwefelsäure angesäuert; es fiel ein weißer Niederschlag aus, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 156—157° zeigte. Das ist der Schmp. des 2,4,6-Trijodphenols; die Analyse bestätigte, daß dieser Stoff vorlag.

$C_6H_3OJ_3$. Ber. C 15,26, H 0,64, J 80,71.
Gef. » 15,49, » 0,83, » 81,35.

p-Oxy-benzaldehyd: Die Reaktion wurde ebenso durchgeführt, wie im vorigen Fall. Die Analyse des bei 157—158° schmelzenden Produkts stimmte auf 2,4,6-Trijodphenol.

$C_6H_5OJ_3$. Ber. C 15,26, H 0,64, J 80,71.
Gef. » 15,34, » 0,77, » 80,82.

m-Oxy-benzaldehyd: Angewandt wurden 1 g Aldehyd und 6 g Jod; sonst wurde ebenso verfahren wie beim Salicylaldehyd. Der beim Ansäuern ausfallende weiße Niederschlag wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert, er bildete Nadeln vom Schmp. 219—220°; er war löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser.

4.690 mg Sbst.: 5.492 mg CO_2 , 0,831 mg H_2O .
 $C_7H_5O_3J$. Ber. C 31,75, H 1,91.
Gef. » 31,95, » 1,98.

Beim Methylieren der Säure mit Diazo-methan wurde ein Jodmethoxy-benzoesäure-methylester erhalten, der in weißen Nadeln vom Schmp. 49° krystallisierte und in Alkohol leicht löslich war.

Methoxyl-Bestimmung: 0,0244 g Sbst.: 0,0386 g AgJ.
 $C_9H_9O_3J$. Ber. 2 OCH_3 21,23. Gef. 2 OCH_3 20,88.

3-Methyl-6-oxy-benzaldehyd: Angewandt wurden 1 g Aldehyd und 5 g Jod. Das gebildete Dijod-kresol wurde aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert, es bildete lange Nadeln vom Schmp. 61°. Für 3,5-Dijod-4-oxy-1-methylbenzol ist der Schmp. 61—61,5° angegeben.

$C_7H_6OJ_2$. Ber. C 23,33, H 1,68, J 70,51.
Gef. » 23,47, » 1,89, » 70,29.

β -Naphthol- α -aldehyd: Angewandt wurden 1 g umkrystallisierter β -Naphthol- α -aldehyd und 3 g Jod. Die Reindarstellung des Reaktionsproduktes war schwierig, da sich beim Umlösen zunächst braune Schmierer abschieden; in der klaren abgegossenen Flüssigkeit bildeten sich dann Nadeln, die aus verd. Alkohol umkrystallisiert wurden. So wurde das α -Jod- β -naphthol in schwach gelblichen verfilzten Nadeln vom Schmp. 92,5° erhalten. Ein Misch-Schmelzpunkt mit aus β -Naphthol und Jod bereitetem Jod-naphthol war unverändert.

$C_{10}H_7OJ$. Ber. C 44,45, H 2,61, J 47,04.
Gef. » 44,58, » 2,78, » 46,87.

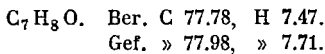
II. Hydrierung aromatischer Oxy-aldehyde.

Wie Kötzt⁶⁾ zuerst gefunden hat, werden Oxymethylenketone bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium in Methylketone verwandelt. Auch hier haben wir zum Vergleich einige Versuche mit aromatischen Oxyaldehyden vorgenommen und gefunden, daß unter entsprechenden Bedingungen die Hydrierung des Salicylaldehyds zu *o*-Kresol, diejenige des β -Naphthol- α -aldehyds zum α -Methyl- β -naphthol führt. Zwischenprodukte haben wir nicht aufgefunden.

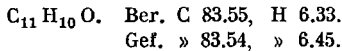
Salicylaldehyd: 5 g Aldehyd wurden mit reinem Eisessig und 0,75 g Platinmohr bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck geschüttelt. Die Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff erfolgte sehr glatt. Nach dem Filtrieren wurde die Hauptmenge des Eisessigs abdestilliert und das zurückbleibende *o*-Kresol durch frak-

⁶⁾ Kötzt und Schäffer, J. pr. [2] 88, 604 [1914].

tionierte Destillation gereinigt. Die mittelste Fraktion, ein stark nach Phenolen riechendes Öl vom Sdp. 192^o wurde analysiert.



β -Naphthol- α -aldehyd: Die Hydrierung des sorgfältig gereinigten Aldehyds wurde ebenso vorgenommen wie diejenige des Salicylaldehyds. Nachdem 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen waren, wurde unterbrochen und filtriert; das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt; das Chloroform hinterließ nach dem Verdunsten einen dunkelgelben Rückstand, der im Vakuum destilliert wurde; das übergelassene Öl erstarrte rasch krystallinisch und lieferte beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser derbe Krystalle von α -Methyl- β -naphthol, die bei 106^o anfangen zu sintern und bei 110^o schmolzen.



118. B. Linke:

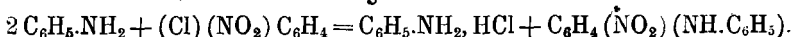
Über die Beeinflussung der Reaktion zwischen Nitro-halogen-kohlenwasserstoffen und Anilin durch verschiedene Substituenten in letzterem.

[Aus d. Laborat. für chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochsch. in Wien.]

(Eingegangen am 28. August 1922.)

Die Leichtigkeit, mit der diese und ähnliche Reaktionen vor sich gehen, wurde für synthetische und qualitative Zwecke oft ausgenutzt, doch finden sich Notizen quantitativer Natur darüber in der Literatur selten, und nur die Arbeiten von E. Wedekind¹⁾, C. K. Lulofs²⁾, J. W. Beckmann³⁾, Hartwig Franzen und Erich Bockhacker⁴⁾ und A. V. Blom⁵⁾ geben darüber Aufschluß.

Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Vereinigt man die alkoholischen Lösungen der Reaktionskomponenten, so tritt intensivere Färbung auf; der eigentlichen Kondensation und der dadurch hervorgerufenen Salzsäure-Abspaltung geht primär wahrscheinlich eine Additionsreaktion voraus [Sudborough⁶⁾, Lesser⁷⁾, Giua, Marcellino und Curti⁸⁾]. Als Versuchsmaterial dienten 1-Chlor-4-nitrobenzol, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol einerseits, andererseits Anilin und folgende substituierte Aniline: Nitro-, Chlor-, Brom-, Jod-anilin, Amino-phenol, Toluidin, Phenylendiamin, Amino-benzoesäure, Amino-benzol-sulfonsäure und zwar sämtliche Isomeren der erwähnten Amine, ferner *p*-Phenetidin.

1-Chlor-4-nitrobenzol wurde — die drei Nitro-aniline ausgenommen — nur mit den *para*-Verbindungen kondensiert durch 1-stündiges Kochen der alkoholischen Lösungen der Komponenten; ganz analog wurde mit dem 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und dem 1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol verfahren, und zwar wurden die alkoholischen Lösungen der Komponenten entweder 15 Stdn. bei 7^o oder 1 Stde. bei Siedetemperatur aufeinander einwirken gelassen, wobei die Zeit vom Beginn des Anheizens

1) B. 33, 426 [1900]. 2) R. 20, 292 [1901]; Ph. Ch. 49, 341.

3) R. 23, 225 [1904]. 4) B. 53, 1174 [1920]. 5) Helv. 4, 297, 1029 u. 1036.

6) P. Ch. S. 22, 84 [1906]. 7) A. 402, 50 [1914]. 8) G. 50, II 300.