

Alkoholyse von Benzoesäure-anhydrid

1. Kontinuierliche Titration: 562.1 mg Benzoesäure-anhydrid wurden im Eisbad rasch in 50 ccm absol. Äthanol aufgelöst und sofort mit 0.1 *n* methanol. NaOH (etwa 5% H₂O-haltig) gegen Bromthymolblau kontinuierlich titriert. Hierzu ließ man die Lauge so rasch zutropfen, daß eben die grüne Umschlagsfarbe des Indikators erhalten blieb, und notierte den Stand in der Burette alle 30 Sekunden. Es ergab sich so Kurve a), Abbild. 1.

Ein ganz ähnlicher Verlauf ergab sich für die Alkoholyse, wenn man ätherische Diazomethanolösung im Maße der Entfärbung zum gekühlten Ansatz zulaufen ließ.

2. Entfärbung von im Überschuß zugesetztem Diazomethan: Zu einem Ansatz wie unter 1. (545 mg Benzoesäure-anhydrid) wurde 0.1 *m* ätherische Diazomethanolösung in 5-ccm-Portionen zugesetzt, und zwar immer dann, wenn die Entfärbung noch nicht ganz eingetreten war. Unter solchen Bedingungen ergab sich eine größere Alkoholysegeschwindigkeit, wie in Kurve b), Abbild. 1, dargestellt ist.

173. Wilhelm Mathes und Walter Sauermilch: Notiz über 5.6-Benzochinolin-aldehyd-(2)

[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig GmbH., Ludwigshafen a. Rhein]

(Eingegangen am 27. Januar 1956)

5.6-Benzochinaldin läßt sich sowohl durch Selendioxyd als auch durch katalytische Gasphasenoxydation mit Luft zum 5.6-Benzochinolin-aldehyd-(2) oxydieren. Die Konstitution dieses Aldehyds wird durch Oxydation zur bekannten 5.6-Benzochinaldinsäure bewiesen. Auch das 5.6-Benzochinaldoin-(2) wird beschrieben.

Im Rahmen von weiteren Versuchen zur Oxydation methylsubstituierter Heterocyclusen zu den entsprechenden Aldehyden im Anschluß an unsere früheren Beobachtungen¹⁾ haben wir auch 5.6-Benzochinaldin (I) dargestellt und dessen Oxydation zum 5.6-Benzochinolin-aldehyd-(2) (II) studiert. Das von O. Doebner und W. v. Miller²⁾ beschriebene Ausgangsmaterial I gewannen wir in einer etwas abgeänderten Synthese aus β -Naphthylamin und Crotonaldehyd in salzsaurer und Nitrobenzol enthaltender Lösung.

Die Oxydation der Base wurde zunächst mit Selendioxyd in siedendem Toluol durchgeführt. Man erhielt aus diesem Ansatz den Aldehyd II mit 48% Ausbeute als farblose Nadeln vom Schmp. 135°. Die dann versuchte Gasphasenoxydation war wegen der Schwerflüchtigkeit des Ausgangsmaterials schwieriger, führte aber zu befriedigendem Erfolg, wenn wir die Base mit überhitztem Wasserdampf in den Kontaktofen einbrachten.

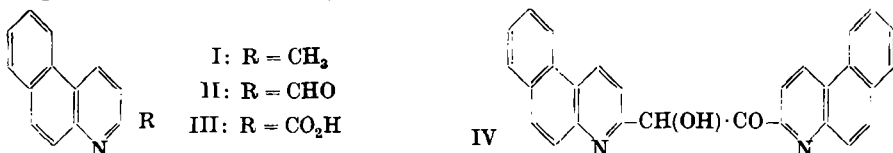
Es war unschwer zu beweisen, daß II der gesuchte Aldehyd war, denn er ließ sich mit Hydroperoxyd in die von F. Seitz³⁾ beschriebene 5.6-Benzochinaldinsäure (III) vom Schmp. 187° überführen.

¹⁾ W. Mathes, W. Sauermilch u. Th. Klein, Chem. Ber. 84, 452 [1951].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1711 [1884].

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 261 [1889].

Mit Kaliumcyanidlösung angeregt, ging der Aldehyd II, gelöst in heißem Pyridin, quantitativ in sein Acyloin, das 5.6-Benzo-chinaldoin-(2) (IV) über. rotgelbe Nadeln vom Schmp. 196°.



Beschreibung der Versuche

5.6-Benzochinaldin(I) aus β -Naphthylamin: In ein Gemisch von 640 ccm 10*n*HCl und 80 g Nitrobenzol ließ man unter wirksamer Rührung 252 g β -Naphthylamin einrieseln, wobei eine beträchtliche Erwärmung bemerkbar war. Bei 95° wurden in das Gemisch 160 g Crotonaldehyd langsam eingetropft und die Temperatur etwa auf 102° gehalten. Unter Rühren ließ man erkalten und wusch das überschüss. Nitrobenzol mit Chloroform aus. Danach wurde die Lösung mit Natriumcarbonat alkalisiert und die freie Base I mit Isopropyläther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation aufgearbeitet und ergab 235 g I (64% d. Th.) vom Schmp. 83° (Lit.³⁾ 82°).

Oxydation der Base I zum Aldehyd II

a) Mit Selen-dioxyd: In einem mit Rückflußkühler und Rührer ausgerüsteten Dreihalskolben brachte man eine Lösung von 38.6 g ($\frac{1}{5}$ Mol) I in 400 ccm Toluol zum Sieden und fügte in kleinen Portionen allmählich (innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde.) 22.4 g (0.204 Mol) Selen-dioxyd hinzu. Durch $\frac{1}{2}$ stdg. Nacherhitzen wurde die Reaktion vervollständigt. Noch heiß wurde vom gebildeten Selen abgesaugt. Die Toluollösung versetzte man mit 150 ccm konz. Natriumhydrogensulfidlösung und ließ nach Umschütteln über Nacht stehen. Die dabei ausgeschiedene Natriumhydrogensulfidverbindung des Aldehyds II trennte man ab und zerlegte sie mit 250 ccm angewärmter 30-proz. Formaldehydlösung. Den freien Aldehyd saugte man ab und löste ihn in Chloroform, klärte die Lösung mit Kohle und destillierte das Chloroform ab. Man erhielt 20 g blaßgelbe Kristalle von 5.6-Benzochinolin-aldehyd-(2), entspr. einer Ausbeute von 48.3% d. Theorie. Aus Benzin umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 135°.

C₁₄H₁₀ON (207.1) Ber. C 81.14 H 4.38 N 6.76 Gef. C 80.89 H 4.34 N 6.73

b) Oxydation mit Luft in der Gasphase: In einem U-Rohr aus Aluminium (Durchmesser innen 22 mm), in dessen einem Schenkel zwischen Raschig-Ringen aus Porzellan 13 ccm Oxydationskatalysator*) eingebracht war, ließ man bei 380° pro Stde. 10 l Luft sowie den Dampf von 270 g Wasser über den Katalysator streichen. Der Wasserdampf war zuvor auf 170° überhitzt und hatte aus einer erhitzten Vorlage pro Stde. 3 g I mitgeführt. Die dem anderen Schenkel des U-Rohrs entströmenden Dämpfe wurden kondensiert und ergaben ca. 270 ccm blaugefärbtes Destillat, aus dem mit Chloroform der gebildete Aldehyd ausgeschüttelt und in geschilderter Weise isoliert wurde. Aus einem 1 stdg. Durchsatz, also aus 3 g I, wurden 0.4 g II, identisch mit dem unter a) dargestellten, erhalten.

5.6-Benzochinaldinsäure (III) aus II: Eine kleine Menge von II wurde durch Erwärmen mit ca. 10-proz. Hydroperoxyd oxydiert. Die beim Eindunsten zurückbleibende Carbonsäure wurde aus Eisessig umkristallisiert und bildete gelbliche Kristalle vom Schmp. 186–187° (Lit.³⁾: 187°).

5.6-Benzochinaldoin-(2) (IV) aus II: 2 g Aldehyd II wurden in einigen ccm Pyridin durch Erwärmen gelöst und die Lösung mit 3 Tropfen 20-proz. wäßriger Kaliumcyanidlösung versetzt. Es bildete sich rasch und nahezu quantitativ 5.6-Benzochinaldoin-(2) in rotgelben Kristallen, die fast unlöslich sind in siedendem Pyridin oder Eisessig. Lediglich aus Dimethylformamid konnte die Substanz umkristallisiert werden. Rötliche Nadelchen vom Schmp. 194–196°.

C₂₈H₁₈O₂N₂ (414.4) Ber. C 81.14 H 4.38 N 6.76 Gef. C 81.22 H 4.57 N 6.48

*) Chem. Ber. 84, 455 [1951].