

Die Umsetzung von Trimethylsiliciumisocyanat mit Äthylendiamin wurde im Mol.-Verhältnis 4:1 durchgeführt, in ätherischer und acetonischer Lösung sowie ohne Lösungsmittel. In allen drei Fällen ergaben sich in guten Ausbeuten weiße feste Substanzen, deren Stickstoffanalysen zwischen 23.70 und 25.95% schwankten, während die Kohlenstoffanalysen zwischen 34.6 und 43.6% streuten. Es bildeten sich demnach, je nach den Reaktionsbedingungen sehr verschiedene Produkte.

GÉZA ZEMPLÉN† und LAJOS KISFALUDY

Über die Möglichkeiten der Oxydation von Kresolen und aromatischen Aminen mit Selendioxyd

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest

(Eingegangen am 19. Januar 1960)

Schutz der phenolischen Hydroxygruppe im *m*- und *p*-Kresol durch die Benzolsulfonylgruppe sowie der Aminogruppe im *m*- und *p*-Toluidin durch den Phthalylrest ermöglicht die Selendioxyd-Oxydation der Methylgruppe dieser Verbindungen zur Aldehyd- und Carboxylfunktion in wechselndem Verhältnis.

Die Oxydation von Phenolhydroxyl oder Aminogruppen enthaltenden aromatischen Verbindungen mit Selendioxyd ist nur äußerst wenig untersucht worden. Einige Autoren¹⁻⁴⁾ haben festgestellt, daß bei der Reaktion der genannten Verbindungen mit Selendioxyd amorphe, harzige Produkte bzw. aromatische Selenide entstehen. So interessierte uns die Frage, ob bei entspr. Schutz der Hydroxy- bzw. Aminogruppe erreicht werden kann, daß das Selendioxyd statt dieser Gruppen eine zusätzlich am aromatischen Ring gebundene Methylgruppe angreift. Aus diesem Grunde untersuchten wir die Reaktion gewisser Abkömmlinge der verschiedenen Kresole und Toluidine mit Selendioxyd.

Wir stellten die Methyläther bzw. die Benzoesäure-, Benzolsulfonsäure- und Methansulfonsäureester der Kresole her. Nach unseren Erfahrungen sind von den genannten Verbindungen allein die Benzolsulfonsäureester geeignet, um mit Selendioxyd bei hoher Temperatur (über 200°) die erwünschten geschützten Hydroxyaldehyde bzw. Hydroxysäuren zu gewinnen. Unter streng definierten Reaktionsbedingungen vollzieht sich die Oxydation ungefähr zu 90% an der Methylgruppe, und 2/3 des oxydierten Produktes bestehen aus dem Aldehyd, 1/3 jedoch aus der Säure, vermutlich als Produkt der nachträglichen Oxydation des Aldehyds. Interessant ist die Tatsache, daß beim *m*- und *p*-Isomeren die Oxydation sich völlig ähnlich und mit fast gleicher Ausbeute vollzieht, während es bei der Oxydation des *o*-Isomeren nicht gelungen ist, den Aldehyd zu isolieren. Als Ergebnis unserer Untersuchung über die Oxydation der

1) M. TAKAMATSU, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] 48, 450 [1928].

2) J. F. DEUPREE und R. E. LYONS, Proc. Indiana Acad. Sci. 46, 101 [1937].

3) W. BORSCHÉ und H. HARTMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 839 [1940].

4) G. V. BOYD, M. DOUGHTY und J. KENYON, J. chem. Soc. [London] 1949, 2196/97.

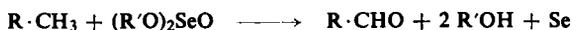
Benzolsulfonsäureester der Kresole haben wir folgende drei Gesichtspunkte als wesentlich erkannt:

1. Als Lösungsmittel ist ausschließlich der Ausgangsester geeignet.
2. Bei niedrigerer Temperatur, als im Versuchsteil angegeben, findet keine Umsetzung statt, während bei höherer Temperatur eine andersartige Reaktion abläuft.
3. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen nimmt die Aldehydausbeute bis zu einem Optimum mit Verlängerung der Reaktionszeit linear zu.

Durch Abspaltung der Benzolsulfonylgruppe kann man zu den entspr. Hydroxyaldehyden bzw. Hydroxysäuren gelangen.

Unter den Toluidinderivaten untersuchten wir die Selendioxyd-Oxydation der *N*-Acetyl-, *N*-Benzoyl-, *N*-Benzolsulfonyl-, *N*-Methansulfonyl-, *N,N*-Phthalyl- und *N*-Benzal-Verbindungen. Von diesen Verbindungen erreicht die Oxydation der Methylgruppe nur bei den *N,N*-Phthalyl-Derivaten ein beträchtliches Ausmaß, im wesentlichen unter den gleichen Bedingungen, wie bei den Kresolen beschrieben. Die Ausbeuten sind jedoch geringer, und das Verhältnis Aldehyd:Säure verschiebt sich im Falle des *p*-Toluidins auf 1:1, beim *m*-Toluidin auf 1:8.

Außer mit Selendioxyd versuchten wir, obige Verbindungen auch mit Dipropyl- bzw. mit Diisoamylselenit zu oxydieren, teils um ein homogenes System zu haben, teils um die Zersetzung z. B. der Benzalverbindungen zu verhindern. Bei der Selenitoxydation entsteht nämlich keine Säure, sondern Alkohol:



Bei obigen Verbindungen konnten wir jedoch mit Seleniten keine wesentliche Oxydation beobachten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Benzolsulfonsäureester der Kresole: Man erwärmt die entspr. *Kresole* in Pyridinlösung mit *Benzolsulfochlorid* auf dem Wasserbad und erzielt, abhängig von der Erwärmungszeit, Ausbeuten von 74–84%. Nach SCHOTTEN-BAUMANN, durch 3stdg. Schütteln der Komponenten in 10-proz. Alkali bei Raumtemperatur, ist die Ausbeute annähernd quantitativ. Die zur Oxydation eingesetzten Ester wurden einmal umkristallisiert. *m*-Benzolsulfonyloxy-toluol, Schmp. 45–46°; *p*-Benzolsulfonyloxy-toluol, Schmp. 48–49°; *o*-Benzolsulfonyloxy-toluol, Schmp. 56–57°.

m-Benzolsulfonyloxy-benzaldehyd: 30.0 g (0.12 Mol) *m*-Benzolsulfonyloxy-toluol werden in einem mit Rührwerk versehenen Gefäß zum Schmelzen gebracht und bei 200° Außentemperatur erwärmt. Innerhalb von 10 Min. werden dem geschmolzenen Material unter ständigem Rühren 6.6 g (0.06 Mol) sublimiertes, feingepulvertes SeO₂ zugesetzt. Man erhöht nun die Temperatur innerhalb von 40 Min. auf 250° und beläßt 10 Min. bei dieser Temperatur. Bei richtig durchgeführter Oxydation verdunkelt sich die Farbe der Schmelze kaum, so daß die Ausscheidung des metallischen Selen gut wahrnehmbar ist. Wenn für die Beseitigung des während der Reaktion entstandenen Wassers nicht Sorge getragen wird, so erfolgt zeitweise intensives Schäumen, was jedoch die Reaktion nicht stört. Nach dem Abkühlen löst man den Inhalt des Kolbens in Äther und filtriert das metallische Selen ab (4.4 g = 93.7% d. Th.). Die Ätherlösung wird mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung, sodann mit Wasser und schließlich mit gesätt. Hydrogensulfidlösung ausgeschüttelt. In letzterer zersetzt man die Aldehyd-

Hydrogensulfitverbindung mit gesätt. Natriumcarbonatlösung und extrahiert das ausgeschiedene Öl mit Äther. Die äther. Lösung hinterläßt den *m*-Benzolsulfonyloxy-benzaldehyd als farbloses Öl. Ausb. nach Trocknung 9.4 g (60.2% d. Th., auf SeO₂ berechnet). Sdp.₂ 178–180°.

p-Nitro-phenylhydrazon: Schmp. 185–186°.

C₁₉H₁₅N₃O₅S (397.4) Ber. N 10.56 S 8.06 Gef. N 10.69 S 8.00

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 202°.

C₁₉H₁₄N₄O₇S (442.4) Ber. N 12.66 S 7.25 Gef. N 12.83 S 7.50

Aus der äther. Lösung können 16.6 g unverändertes Ausgangsmaterial gewonnen werden, das nach einmaliger Reinigung zu weiterer Oxydation verwendet werden kann.

m-Hydroxy-benzaldehyd: 1.0 g *m*-Benzolsulfonyloxy-benzaldehyd wird mit 20 ccm 10-proz. Natriumcarbonatlösung 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei die Substanz in Lösung geht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert, sodann über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Tags darauf kristallisiert der *m*-Hydroxy-benzaldehyd in schönen farblosen Nadeln aus. Ausb. 0.4 g (85.9% d. Th.). Schmp. 103–104° (Lit.: 106–108°).

m-Benzolsulfonyloxy-benzoessäure: Die bei Verarbeitung des Oxydationsgemisches gewonnene 10-proz. Natriumcarbonatlösung wird mit Äther ausgeschüttelt und sodann mit konz. Salzsäure angesäuert. Die Benzolsulfonyloxy-benzoessäure scheidet sich sofort aus, wird am folgenden Tag abfiltriert und getrocknet. Ausb. 3.8 g (23.0% d. Th.). Schmp. 130–131°.

C₁₃H₁₀O₅S (278.3) Ber. S 11.50 Gef. S 11.44

m-Hydroxy-benzoessäure: 2.0 g *m*-Benzolsulfonyloxy-benzoessäure wird mit 10 ccm 10-proz. Natronlauge 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei sich die *m*-Hydroxy-benzoessäure in schönen, farblosen Kristallen ausscheidet. Ausb. 0.90 g (90.5% d. Th.). Schmp. 195–197° (Lit.: 201°).

p-Benzolsulfonyloxy-benzaldehyd: 30.0 g (0.12 Mol) *p*-Benzolsulfonyloxy-toluol wird mit 6.6 g (0.06 Mol) SeO₂ analog wie das *m*-Isomere oxydiert und aufgearbeitet. Nach Zersetzung der Hydrogensulfitlösung mittels gesätt. Natriumcarbonatlösung scheiden sich 8.45 g (54.2% d. Th.) *p*-Benzolsulfonyloxy-benzaldehyd in Kristallen vom Schmp. 84–85° aus.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 198–199°.

C₁₉H₁₄N₄O₇S (442.4) Ber. N 12.66 S 7.25 Gef. N 12.84 S 7.04

p-Nitro-phenylhydrazon: Schmp. 172–173°.

p-Hydroxy-benzaldehyd

a) 1.0 g *p*-Benzolsulfonyloxy-benzaldehyd wird mit 20 ccm 5-proz. Natriumcarbonatlösung 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen säuert man die Lösung mit konz. Salzsäure an, saugt die ausgeschiedenen farblosen Kristalle am anderen Morgen ab und trocknet: 0.35 g (75% d. Th.) *p*-Hydroxy-benzaldehyd vom Schmp. 113–114° (Lit.: 116–117°).

b) 0.5 g rohen *p*-Benzolsulfonyloxy-benzaldehyd versetzt man mit 3 ccm konz. Schwefelsäure und hält sodann 1 Stde. bei 40°. Unter Eiskühlung verdünnt man mit 3 ccm Wasser und läßt über Nacht auskristallisieren. Die ausgeschiedenen grauen Kristalle werden filtriert, gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.12 g (51.5% d. Th.). Schmp. 110°.

p-Benzolsulfonyloxy-benzoessäure: Die bei der Aufarbeitung des Oxydationsgemisches gewonnene 10-proz. Natriumcarbonatlösung säuert man mit konz. Salzsäure an, filtriert die ausgeschiedenen Kristalle am anderen Morgen ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausb. 3.2 g (19.4% d. Th.). Schmp. 164–165°.

C₁₃H₁₀O₅S (278.3) Ber. S 11.50 Gef. S 11.67

p-Hydroxy-benzoessäure: 1.1 g *p*-Benzolsulfonyloxy-benzoessäure werden mit 6 ccm 10-proz. Natronlauge 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen säuert man die Lösung mit konz. Salzsäure an, saugt die ausgeschiedenen, farblosen Kristalle tags darauf ab, wäscht und trocknet. Ausb. 52 g (95% d. Th.). Schmp. 207–210° (Lit.: 214–215°).

N,N-Phthalyl-toluidine: 25.0 g (0.23 Mol) *p*-Toluidin und 35.0 g (0.23 Mol) Phthalsäureanhydrid werden mit 150 ccm Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und über Alkali getrocknet. Ausb. 51.0 g (92.3% d. Th.). Schmp. 200–204°. Aus Dioxan oder Toluol Schmp. 205–206°.



Analog gewinnt man das *m*-Isomere. Schmp. 179–180°.

N,N-Phthalyl-*p*-amino-benzoessäure: 12.0 g (0.05 Mol) *N,N*-Phthalyl-*p*-toluidin werden in einem Salzbad von 230° zum Schmelzen gebracht. Innerhalb von 10 Min. setzt man unter intensivem Rühren 5.5 g (0.05 Mol) frisch sublimiertes und feinpulverisiertes SeO₂ zu und erhöht die Badtemperatur innerhalb von 50 Min. auf 250°. Die Schmelze nimmt eine sehr dunkle Farbe an, am Boden scheiden sich 3.55 g (90.3% d. Th.) metallisches Selen ab. Das erstarrte Schmelzmaterial wird in einem Porzellanmörser kalt so oft mit *n* NaOH gründlich digeriert, bis beim Ansäuern keine Ausscheidung mehr erfolgt. Der Alkaliazug scheidet, mit konz. Salzsäure angesäuert, 5.2 g (39% d. Th.) *N,N*-Phthalyl-*p*-amino-benzoessäure aus. Schmp. 280–285°. Sie kann aus 50-proz. Essigsäure umkristallisiert werden.



N,N-Phthalyl-*p*-amino-benzaldehyd: Die nach der Alkalibehandlung verbleibende Substanz wird mit dest. Wasser neutral gewaschen: Nach dem Trocknen 4.7 g (38.6% d. Th.). Aus 0.5 g gewinnt man mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in äthanol. Lösung 0.75 g Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 296–297°.



p-Nitro-phenylhydrazon: Schmp. 304–305°.



10.0 g *N,N*-Phthalyl-*m*-toluidin setzt man analog dem *p*-Isomeren mit 4.7 g Selendioxyd um und isoliert 2.7 g (80% d. Th.) metallisches Selen, 8.2 g (65.5% d. Th.) Rohsäure und 1.0 g (8.5% d. Th.) Rohaldehyd.

Die Abspaltung der Phthalylgruppe wurde nicht näher untersucht.

Die Mikroanalysen wurden von ILONA BATTÁ ausgeführt.
