

N.N'-Methylen-bis-[2-nitro-anilin]: Gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 195°, Ausb. nach a) 68% d. Th., Lit.²¹⁾; Schmp. 195°.

N.N'-Methylen-bis-[3-nitro-anilin]: Orangegelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 213°, Ausb. nach a) 73%, b) 77% d. Th., Lit.²¹⁾; Schmp. 213°.

N.N'-Methylen-bis-[4-nitro-anilin]: Gelbe Nadeln, Schmp. 233°, Ausb. nach a) 71%, b) 73% d. Th., Lit.²¹⁾; Schmp. 232°.

N.N'-Methylen-bis-[2-methyl-5-nitro-anilin]: Gelbe Kristalle aus Eisessig, Schmp. 243 bis 245°, Ausb. nach a) 82% d. Th.

C₁₅H₁₆N₄O₄ (316.3) Ber. C 56.96 H 5.10 N 17.71 Gef. C 57.12 H 5.14 N 17.61

N.N'-Methylen-bis-[4-chlor-3-nitro-anilin]: Gelbe Kristalle aus Eisessig, Schmp. 241–242°, Ausb. nach a) 63% d. Th.

C₁₃H₁₀Cl₂N₄O₄ (357.2) Ber. C 43.72 H 2.82 N 15.69 Gef. C 43.67 H 3.00 N 15.44

N.N'-Methylen-bis-[2,4-dichlor-anilin]: Nadeln aus Aceton, Schmp. 163°, Ausb. nach a) 62% d. Th., Lit.²²⁾; Schmp. 160–163°.

²¹⁾ G. PULVERMACHER, Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 2762 [1892].

²²⁾ A. MARXER, Helv. chim. Acta **37**, 166 [1954].

WERNER EHRlichMANN und KARLHEINZ FRIEDRICH

Aromatische Polyhydroxyverbindungen und Polyhydroxycarbonsäuren, X¹⁾

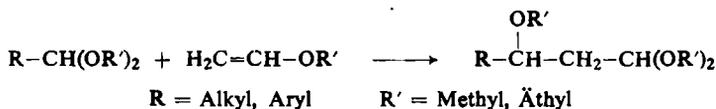
Synthese einiger ungesättigter aromatischer Dialdehyde²⁾

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 9. Januar 1961)

Aromatische Diacetale wurden an Vinyläthyläther addiert. Als Katalysator diente Bortrifluorid. Die Additionsprodukte wurden durch saure Verseifung in aromatische ungesättigte Dialdehyde übergeführt.

Die Addition von Acetalgruppen an α,β -ungesättigte Äther nach dem Schema



wurde von M. MUELLER-CUNRADI und K. PIEROH³⁾, R. I. HOAGLIN und D. H. HIRSH⁴⁾ sowie O. ISLER und Mitarbb.⁵⁾ überwiegend an Monoacetalen durchgeführt.

¹⁾ IX. Mittel.: K. FRIEDRICH und W. HARTMANN, Chem. Ber. **94**, 840 [1961].

²⁾ Aus der Diplomarb. W. EHRlichMANN, Humboldt-Univ. Berlin 1960.

³⁾ Amer. Pat. 2165962 (1939); C. A. **33**, 8210 [1939].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **71**, 3468 [1949].

⁵⁾ Helv. chim. Acta **39**, 249 und 259 [1956]; vgl. auch O. BAYER, in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954, Bd. 7/1, S. 116.

Wir haben Terephthalaldehyd-tetraäthyl-diacetal, Isophthalaldehyd-tetraäthyl-diacetal und 2-Methoxy-5-methyl-isophthalaldehyd-tetraäthyl-diacetal in verschiedenen Molverhältnissen an Vinyläthyläther addiert. Als Katalysator diente Bortrifluorid-ätherat oder eine 10-proz. Lösung von Zinkchlorid in Essigester.

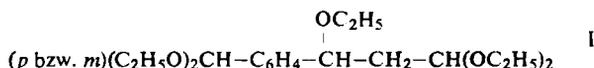
Die angewendeten, bisher noch unbekanntenen aromatischen Tetraäthyl-diacetale wurden nach L. CLAISEN⁶⁾ in 80–85-proz. Ausbeute gewonnen. Wir setzten Terephthalaldehyd, Isophthalaldehyd und 2-Methoxy-5-methyl-isophthalaldehyd⁷⁾ mit Orthoameisensäure-äthylester und absol. Äthanol im Molverhältnis 1:3:8 sowie Ammoniumchlorid als Katalysator durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen um.

Die Addition von jeweils 0.1 Mol des Diacetals mit 0.1 Mol Vinyläthyläther, entspr. der Umsetzung mit einer Acetalgruppe, oder 0.2 Mol Vinyläther, entspr. der Reaktion mit beiden Acetalgruppen, erfolgte in Gegenwart von 1 ccm Bortrifluorid-ätherat bei 40°.

Während wir bei den Mischungen mit Bortrifluorid-ätherat als Katalysator beim Eintropfen des Vinyläthers schon bei Raumtemperatur eine heftige, stark exotherme Reaktion beobachten konnten, war bei der Anwendung von Zinkchlorid auch bei einer Temperatur bis 60° nur eine geringe Reaktion zu bemerken. Oberhalb von 60° trat Polymerisation des Vinyläthers zu einer farblosen, flockigen Masse ein, während das Diacetal quantitativ wiedergewonnen wurde.

Nach Zugabe des Vinyläthers wurde das Bortrifluorid mit Natronlauge ausgeschüttelt und das hochviskose, wasser-unlösliche Reaktionsprodukt i. Hochvak. destilliert.

Die bei der Reaktion von Tere- und Isophthalaldehyd-tetraäthyl-diacetal mit je 1 Mol Vinyläther entstehenden Verbindungen I



sind wiederum Diacetale. Bemerkenswerterweise reagieren diese Verbindungen bei Zugabe je eines zweiten Mols Vinyläther nur mit der kernnahen Acetalgruppe, denn bei der Verseifung der Additionsprodukte erhielten wir statt der zu erwartenden Aldehydgemische von II und III nur II.



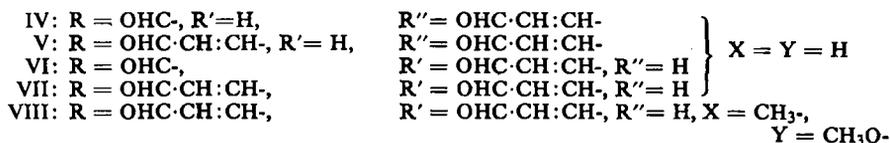
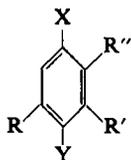
Die größere Reaktionsfähigkeit der kernnahen Acetalgruppe führen wir auf Begünstigung der für diese Reaktion von R. I. HOAGLIN und D. H. HIRSH⁴⁾ aufgestellten reaktionsfähigen Grenzstrukturen durch Mesomerie des Benzolkerns zurück.

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 1005 [1896].

⁷⁾ Schmp. 98°, aus 2-Methoxy-5-methyl-1,3-dimethylol-benzol nach der Methode von B. HELFERICH, J. prakt. Chem. 151, 251 [1938].

Da die bei den Umsetzungen der Diacetale mit Vinyläther entstandenen Additionsprodukte auch i. Hochvak. nicht destillierbar waren, haben wir sie ohne nähere Identifizierung in essigsäurem Milieu verseift.

Folgende Dialdehyde wurden dargestellt:



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung aromatischer Diacetale

Allgemeine Arbeitsweise: Die Mischung aus 0.1 Mol Dialdehyd, 44.4 g (0.3 Mol) Orthoameisensäure-äthylester, 36.8 g (0.8 Mol) absol. Äthanol und 0.5 g fein verriebenem Ammoniumchlorid wurde 30 Min. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dabei löste sich der Dialdehyd auf, und es entstand eine klare Lösung. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Äther verdünnt und vom ungelösten Ammoniumchlorid dekantiert. Die äther. Lösung wurde mit 25 ccm verd. Natronlauge durchgeschüttelt, um Säurespuren zu entfernen. Anschließend wurde mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Auf dem Wasserbad zuerst bei normalem Druck von Äther und Ameisensäureester, dann im Wasserstrahlvakuum vom überschüss. Orthoameisensäure-äthylester befreit, blieb das rohe Diacetal als Flüssigkeit zurück, welche i. Hochvak. destilliert wurde (Tab. 1).

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten aromatischen Tetraäthyldiacetale

Dargest. Diacetal	Ausb. in % d. Th.	Sdp. _{0.001} °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten Ber. Gef.
Terephthaldehyd-tetraäthyldiacetal	85	107—108	C ₁₆ H ₂₆ O ₄ (282.4)	C 68.04 67.93 H 9.28 9.40
Isophthaldehyd-tetraäthyldiacetal	83	102—103	C ₁₆ H ₂₆ O ₄ (282.4)	C 68.04 68.00 H 9.28 9.05
2-Methoxy-5-methyl-isophthaldehyd-tetraäthyldiacetal	80	111—112	C ₁₈ H ₃₂ O ₅ (326.4)	C 66.93 65.69 H 9.27 8.84

Addition von Tere- sowie Iso- und 2-Methoxy-5-methyl-iso-phthaldehyd-tetraäthyldiacetal an Vinyläther

Allgemeine Arbeitsweise: In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Thermometer, Tropftrichter und Magnetrührer wurden 0.1 Mol des Diacetals mit 0.5 ccm Bortrifluorid-ätherat versetzt und in einem Wasserbad auf 40° vorgewärmt. Unter Rühren ließ man aus dem Tropftrichter 6.5 g (0.09 Mol) (Umsatz einer Acetalgruppe) bzw. 14.4 g (0.2 Mol) (Umsatz beider Acetalgruppen) Vinyläther so zutropfen, daß während dieser stark exothermen Reaktion die Temperatur stets zwischen 40 und 45° konstant blieb. Das Eintropfen

nahm etwa 1–2 Stdn. in Anspruch. Anschließend wurde noch 1 Stde. bei 40° gerührt und schließlich die abgekühlte Lösung mit 50 ccm Äther verdünnt. Das Bortrifluorid ließ sich am besten durch Schütteln mit 50 ccm verd. Natronlauge und mehrmaliges Waschen mit Wasser entfernen. Die äther. Lösung wurde über Kaliumcarbonat getrocknet und auf dem Wasserbad vom Äther befreit. Das farblose bis gelbliche Öl wurde ohne Reinigung mittels Destillation verseift.

Verseifung der Additionsprodukte

Das Additionsprodukt wurde mit 150 ccm einer Mischung von 1000 ccm Eisessig, 77 ccm Wasser und 110 g wasserfreiem Natriumacetat unter Rühren auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung färbte sich allmählich gelb und schließlich hellrot. Nach 5 Stdn. wurde auf 0° abgekühlt, die Lösung portionsweise in ein Gemisch von 250 g Eis und 250 ccm Wasser eingegossen und nach jeder Zugabe geschüttelt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, die Essigsäure mit viel Wasser ausgewaschen und der Dialdehyd im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Reinigung der Dialdehyde IV bis VIII (s. Tab. 2)

IV: Um den Terephthalaldehyd aus dem Rohprodukt zu entfernen, wurde 6 Stdn. im Soxhletapparat mit Äther extrahiert und der Rückstand aus wenig Äthanol umkristallisiert. Der *p-Formyl-zimtaldehyd* kristallisiert in gelben Nadeln, die sich zu Büscheln zusammenlagern.

V: Zur Trennung des Aldehydgemisches wurde Terephthalaldehyd im Soxhletapparat mit Äther extrahiert und der Rückstand viermal aus Dekalin umkristallisiert. *p-Phenylendiacrolein* bildet kleine Blättchen.

VI wurde viermal mit Wasser von 80° ausgezogen und der Rückstand aus 10-proz. Methanol umkristallisiert.

VII: Die abgesaugten gelben Kristalle wurden aus 50-proz. Eisessig umkristallisiert.

VIII ließ sich aus Methanol oder Propanol-(2) zu goldglänzenden Nadeln umkristallisieren.

Tab. 2. Übersicht über die dargestellten Dialdehyde

	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten *) Ber. Gef.
IV	62	163 (Zers.)	C ₁₀ H ₈ O ₂ (160.2)	C 74.97 74.87 H 5.04 5.20
V ⁸⁾	43	173–176	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ (186.2)	C 77.40 77.23 H 5.42 5.32
VI	50.6	102	C ₁₀ H ₈ O ₂ (160.2)	C 74.97 74.93 H 5.04 5.20
VII	66	134	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ (186.2)	C 77.40 77.33 H 5.42 5.38
VIII	71	168	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ (230.3)	C 73.00 73.31 H 6.13 6.30 CH ₃ O 13.47 13.47

⁸⁾ A. LÜTTRINGHAUS und G. SCHILL, *Angew. Chem.* 69, 137 [1957].

*) Sämtliche Dialdehyde wurden zur Identifizierung mit Phenylessigsäure zu Polycohlenwasserstoffen kondensiert. Über diese Reaktion werden wir gesondert berichten.