

Christoph Grundmann und Reinhard Richter

Notiz über die Konstitution der isomeren Orcindialdehyde¹⁾

Aus dem Mellon Institut, Pittsburgh, Pa., USA

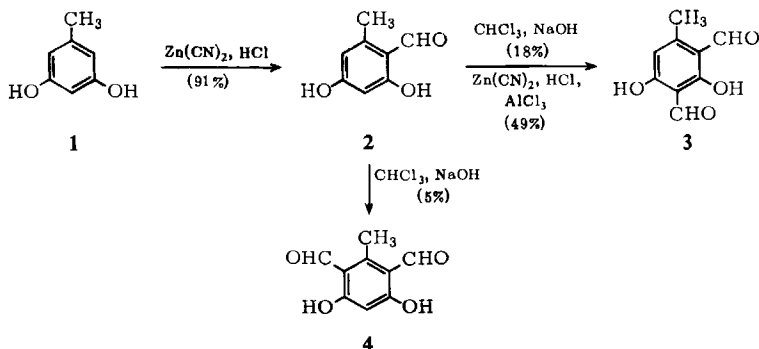
(Eingegangen am 10. Februar 1966)

Aromatische, in *o,o'*-Stellung disubstituierte Aldehyde sind als Vorstufen für die Synthese durch sterische Hinderung stabilisierter Nitriloxide interessant²⁾.

1879 haben *Tiemann und Helkenberg*³⁾ durch Umsetzung von Orcin (1) mit Chloroform und Kalilauge neben dem Orcinaldehyd 2 in schlechter Ausbeute zwei Dialdehyde C₉H₈O₄ (α : Schmp. 117–118°; β : Schmp. 168°) erhalten, ohne eine konstitutionelle Zuordnung zu versuchen. Später haben *Gruber und Traub*⁴⁾ den α -Dialdehyd in sehr geringer Menge durch die Gattermannsche Synthese aus Orcinaldehyd 2 erhalten. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen konnten wir die Ausbeute auf 40–50% erhöhen und durch sorgfältige Aufarbeitung aller Fraktionen sicherstellen, daß auf diesem Wege der β -Aldehyd nicht gebildet wird.

Wir haben nach der Originalvorschrift³⁾ neben 2% α -Dialdehyd nur Spuren des β -Isomeren erhalten. Geht man jedoch bei der Reimer-Tiemannschen Synthese nicht von Orcin (1), sondern vom Orcinaldehyd 2 — der seinerseits aus 1 nach der Gattermannschen Synthese ausgezeichnet zugänglich ist⁵⁾ — aus, so kann man neben 18% α -Dialdehyd den β -Aldehyd in immerhin 5-proz. Ausbeute erhalten.

Die kernmagnetischen Resonanzspektren⁶⁾ der beiden Aldehyde beweisen eindeutig ihre Struktur. Der α -Dialdehyd zeigt zwei Signale für die Aldehydprotonen ($\tau = -0.3$ und -0.5); dieses Isomere muß deshalb die unsymmetrische Struktur des 2,6-Dihydroxy-4-methyl-isophthaldialdehyds (3) besitzen. Entsprechend zeigt der β -Dialdehyd nur ein Signal doppelter Intensität ($\tau = 1.5$) für die beiden Aldehydprotonen und hat daher die symmetrische Struktur des 4,6-Dihydroxy-2-methyl-isophthaldialdehyds (4).



¹⁾ Diese Arbeit wurde unterstützt durch Public Health Service Research Grant CA 07272–03 des National Cancer Institute, Bethesda, Maryland (USA).

²⁾ C. Grundmann und J. M. Dean, *Angew. Chem.* **76**, 682 (1964), *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 585 (1964); *J. org. Chemistry* **30**, 2809 (1965).

³⁾ F. Tiemann und E. Helkenberg, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **12**, 999 (1879).

⁴⁾ W. Gruber und F. Traub, *Mh. Chem.* **77**, 414 (1947).

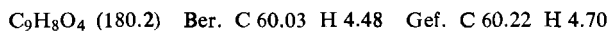
⁵⁾ R. Adams und I. Levine, *J. Amer. chem. Soc.* **45**, 2373 (1923).

⁶⁾ Aufgenommen in CDCl₃, mit Tetramethylsilan als innerem Standard.

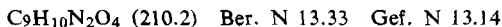
Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroschmelzpunktsapparat von Fisher-Johns bestimmt, die Mikroanalysen von den Galbraith Laboratories, Knoxville, Tenn., ausgeführt.

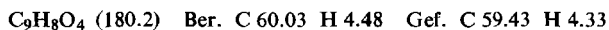
2.6-Dihydroxy-4-methyl-isophthaldialdehyd (3): In die Mischung aus 11.1 g *Orcinaldehyd 2* in 575 ccm absol. Äther, 17.2 g nach *Adams und Levine*⁵⁾ frisch dargestelltem *Zinkcyanid* und 19.4 g *Aluminiumchlorid* in 120 ccm absol. Äther wird unter Feuchtigkeitsausschluß *Chlorwasserstoff* zunächst bei 10°, später bei 20° bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich ein dunkles, schweres Öl abscheidet. Nach Stehenlassen über Nacht bei 20–25° dekantiert man den Äther, entfernt aus dem Niederschlag die letzten Spuren an der Wasserstrahlpumpe und gibt dann 150 g Eis zu, wobei die Temperatur 18° nicht übersteigen soll. Nach 30 Min. Rühren wird die klare, orangefarbene Lösung, ohne von den dunklen Harzen abzufiltrieren, direkt mit Wasserdampf destilliert (8–10 l Destillat). Beim Abkühlen auf 0° werden aus dem Destillat 6.1 g **3** (Schmp. 126.5–127°) erhalten. Nach Extraktion der Mutterlauge mit Äther gibt der Ätherrückstand aus Methanol weitere 0.3 g **3** (Schmp. 124–125°). Gesamtausb. 49%. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol scharfer Schmp. bei 126° (Lit.³⁾: 117–118°).



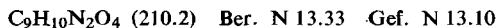
Dioxim: Aus **3** in 5 Moläquiv. 2*n* NaOH durch mehrstg. Erwärmen unter Stickstoff mit überschüss. *Hydroxylaminhydrochlorid* und anschließende Neutralisation mit 2*n* HCl. Aus 50-proz. Essigsäure mikroskopische Nadelchen, Ausb. 91%, Schmp. 214–215° (Zers.).



4.6-Dihydroxy-2-methyl-isophthaldialdehyd (4): In die Lösung von 15.2 g *Orcinaldehyd 2* und 50 g NaOH in 100 ccm Wasser werden bei 62–65° unter gutem Rühren 30 g *Chloroform* innerhalb von 4 Stdn. eingetropfelt. Zum Schluß wird kurze Zeit auf 80° gebracht und in der Hitze der braune Niederschlag (A) abgesaugt und mehrfach mit 40-proz. Natronlauge gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit konz. Salzsäure angesäuert, der entstandene gelbbraune Niederschlag (B) abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Durch dreimaliges Auskochen mit je 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff entzieht man ihm den Dialdehyd. Nach Verdampfen der vereinigten Extrakte gibt der Rückstand aus wäßr. Methanol **4** in gelben Nadeln vom Schmp. 175–176° (Lit.³⁾: 168°) unter starker Sublimation; Ausb. 0.88 g (5%).



Das *Dioxim* wird analog dem oben beschriebenen Isomeren erhalten; aus wäßr. Methanol farblose, feine Nadeln, Schmp. 241–242° (Zers.), Ausb. 92%.



Der Niederschlag A enthält das Natriumsalz des Dialdehyds **3**, der nach Suspendieren von A in 100 ccm Wasser, Ansäuern mit konz. Salzsäure und Wasserdampfdestillation (3 l Destillat) rein in farblosen Nadeln erhalten wird. Ausb. 3.27 g (18%). Der so dargestellte Aldehyd schmilzt in Übereinstimmung mit der Literatur³⁾ und im Gegensatz zu dem durch Gattermann-Synthese gewonnenen Präparat bei 117–118°, Misch-Schmp. 117–118°.

Beim Arbeiten nach der Originalvorschrift³⁾ erhielten wir neben 12% **2** nur 2% **3** und <0.1% **4**.