

Ein Eintopfverfahren zur Überführung von Aldehyden in Nitrile

Erich Vowinkel* und Jürgen Bartel

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40/60

Eingegangen am 17. Dezember 1973

Aldehyde können ohne Isolierung von Zwischenprodukten in Nitrile übergeführt werden, indem ihre Oxime in Gegenwart von Kupfer(II)-Ionen und Triäthylamin mit Hilfe von Carbodiimiden dehydratisiert werden. Der gesamte Prozeß erfordert bei Raumtemperatur durchweg 3 Stunden. Das Verfahren versagt, wenn die Oximbildung gestört ist oder das Oxim Konkurrenzreaktionen eingeht.

Conversion of Aldehydes into Nitriles without Isolation of Intermediates

Aldehydes are converted into nitriles without isolation of the intermediates by treating their oximes with carbodiimides in the presence of copper(II)ions and triethylamine. The entire process requires 3 hours at room temperature; it is unsuccessful if the oxime does not form or is consumed by competition reactions.

Zur Darstellung von Nitrilen wird bei aromatischen Verbindungen gern der Weg über die Aldehyde gewählt, weil die Formylgruppe relativ einfach eingebracht werden kann. Für ihre Überführung in die Nitrile sind allerdings meist recht energische Bedingungen erforderlich¹⁾. Erst in neuester Zeit wurden einige Methoden^{2–8)} beschrieben, bei denen die Wasserabspaltung aus Aldoximen auch unter milden Bedingungen gelingt, jedoch haftet diesen Verfahren der Nachteil an, daß die Aldoxime als Zwischenprodukte isoliert werden müssen, was oft nur mit mäßigen Ausbeuten gelingt.

Neben anderen^{9–13)} haben *Pomeroy* und *Craig*¹⁴⁾ eine Möglichkeit aufgezeigt, die Isolierung der Aldoxime zu umgehen, indem sie die Aldehyde mit *O,N*-Bis(tri-

1) *P. Kurtz* in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 325, Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

2) *D. L. J. Clive*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1970**, 1014.

3) *P. J. Foley*, *J. Org. Chem.* **34**, 2805 (1969).

4) *W. Lehnert*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 559.

5) *J. K. Chakrabarti* und *T. M. Hotton*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 1226.

6) *T. J. Bentley*, *J. F. McGhie* und *D. H. R. Barton*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2497.

7) *G. Rosini*, *G. Baccolini* und *S. Cacchi*, *J. Org. Chem.* **38**, 1060 (1973).

8) *H. G. Foley* und *D. R. Dalton*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 628; *J. A. Albright* und *M. L. Alexander*, *Org. Prep. Proced. Ing.* **4**, 215 (1972); *H. G. Foley* und *D. R. Dalton*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 628; *Tse-Lok Ho* und *C. M. Wung*, *J. Org. Chem.* **38**, 2241 (1973).

9) *T. van Es*, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1564.

10) *J. H. Hunt*, *Chem. Ind. (London)* **1961**, 1873.

11) *C. H. Trabert*, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **294**, 246 (1961).

12) *J. A. Findlay* und *C. S. Tang*, *Can. J. Chem.* **45**, 1014 (1967).

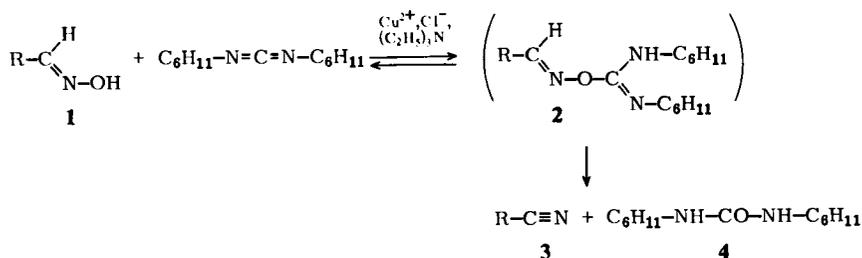
13) *H. M. Blatter*, *H. Lukazewski* und *G. de Stevens*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2203 (1961).

14) *J. H. Pomeroy* und *C. A. Craig*, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 6340 (1959).

fluoracetyl)hydroxylamin bei 80°C in einem Eintopfverfahren umsetzen. Die resultierenden Nitrilausbeuten übersteigen allerdings nicht die der zweistufigen Verfahren.

Im Rahmen unserer Arbeiten auf dem Isoharnstoffäther-Gebiet haben wir jetzt einen Weg gefunden, der hier eine wesentliche Verbesserung bringt. Wir setzen die Aldehyde mit Hydroxylammoniumchlorid quantitativ zu Aldoximen um und dehydratisieren diese dann ohne vorherige Isolierung mit Hilfe von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC). Die Verwendung von DCC zur Dehydratisierung ist nicht neu. Bereits 1958 haben *Pauson* und Mitarbb.¹⁵⁾ Ferrocennitril hergestellt, indem sie Ferrocenaldoxim mehrere Stunden mit DCC in Benzol auf 80°C erhitzen (Ausb. 80%). Die Methode wurde auch mehrfach aufgegriffen¹⁶⁻¹⁹⁾, in jüngster Zeit von *Tse-Lok Ho*²⁰⁾, der aromatische Aldoxime mit DCC bei 190°C dehydratisiert.

Wie wir fanden, kann diese Reaktion bei geeigneter Lenkung unter wesentlich milderen Bedingungen und mit erheblich besseren Ausbeuten durchgeführt werden. Bei unserem Verfahren verlaufen alle Schritte bei Raumtemperatur. In der ersten Stufe setzen wir die Aldehyde mit Hydroxylammoniumchlorid in Pyridin/Wasser zum Aldoxim **1** um. Dabei benötigen wir die Base, um den anfallenden Chlorwasserstoff abzufangen und den pH-Wert der Lösung zwischen 4,5 und 5,5 zu halten, weil in diesem Bereich die Geschwindigkeit der Oximbildung am größten ist. Das Wasser setzen wir aus Löslichkeitsgründen zu.



In der zweiten Reaktionsstufe wird das Aldoxim an das Dicyclohexylcarbodiimid* angelagert. Ohne das Aldoxim zu isolieren, fügen wir dem Pyridin/Wasser-Reaktionsgemisch das in Methylenchlorid gelöste DCC zu, wobei ein Zweiphasensystem entsteht. Außerdem setzen wir eine kleine Menge von Kupfer(II)-Ionen zu, da diese, wie wir fanden, die Addition katalysieren. Die Reaktion verläuft dann bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 10 min, während sie sonst selbst bei Temperaturen von 80–100°C mehrere Stunden erfordert.

* Dicyclohexylcarbodiimid verursacht bei einigen Personen stark juckende Hautekzeme. Nach unseren Erfahrungen kann das DCC nach dem Eindringen in die Haut durch Betupfen mit einer 5proz. Salicylsäurelösung in wäBr. Äthanol (75%) schnell zerstört werden.

15) G. D. Broadhead, J. M. Osgerby und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1958, 655.

16) A. H. Fenselau, E. H. Hamamura und J. G. Moffat, J. Org. Chem. 35, 3549 (1970).

17) T. Mukaiyama und T. Hata, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 1382 (1960).

18) T. Sasaki und T. Yoshioka, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 260 (1969).

19) P. M. Streeter und F. J. Bartulin, Rev. Real Acad. Cienc. Exactas Fis. Natur. (Madrid) 1968, 489–507 [C. A. 70, 11 312 z (1970)].

20) Tse-Lok Ho, Synthetic Commun. 3, 101 (1973).

Unerlässlich für das Gelingen der Nitrilsynthese in Gegenwart von Wasser ist der Zusatz von Triäthylamin. Die Pufferung durch das entstehende Triäthylamin/Triäthylaminhydrochlorid-System bewirkt, daß das Aldoxim wesentlich schneller an das Carbodiimid addiert wird als das mitanwesende Wasser.

Der Isoharnstoffäther **2** kann nicht gefaßt werden; er zerfällt sofort in das Nitril **3** und Dicyclohexylharnstoff (**4**). Die gesamte Reaktion ist bei 20°C in den meisten Fällen in 3 Stunden beendet. Zur Isolierung der Nitrile wird das Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid über eine kleine Kieselgelsäule filtriert. Dabei passiert das Nitril ungehindert die Säule; nach Eindampfen erhält man sofort die reinen Produkte. Die Ausbeuten sind — von wenigen Ausnahmen abgesehen — sehr gut; alle Angaben der Tab. 1 beziehen sich auf präparativ isolierte Produkte.

Um die Anwendungsbreite zu überprüfen, haben wir eine Vielzahl Aldehyde verschiedenster Art umgesetzt (Tab. 1) und erhielten mit zwei Ausnahmen in allen Fällen die gewünschten Nitrile.

Wie die Ergebnisse zeigen, haben elektronische Faktoren keinen Einfluß auf die Reaktion. Benzaldehyde mit Elektronenakzeptor- oder -donatorgruppen reagieren mit etwa gleicher Geschwindigkeit. Auch sterisch gehinderte Aldehyde können ohne weiteres umgesetzt werden; das Beispiel der 2,6-disubstituierten Benzaldehyde zeigt, daß dann die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich etwas kleiner ist.

Bemerkenswert ist, daß selbst Verbindungen mit ungeschützten Amino- und Hydroxygruppen umgesetzt werden können. Die relativ mäßige Ausbeute beim *p*-Aminobenzonitril (85%) ist auf die teilweise Polymerisation des Aminoaldehyds zurückzuführen.

Allerdings treten bei Nitrilen mit Hydroxygruppen Aufarbeitungsschwierigkeiten auf. Daher ist es in diesen Fällen günstiger, die Hydroxygruppen zu blockieren. Wir haben sie zu diesem Zwecke benzyliert und die Benzyloxyaldehyde dann mit sehr guten Ausbeuten zu Nitrilen umgesetzt. Die Schutzgruppen können anschließend hydrogenolytisch leicht und quantitativ abgespalten werden, ohne daß die Nitrilgruppe angegriffen wird (Tab. 2). Dieser modifizierte Weg muß bei *ortho*-Hydroxybenzaldehyden immer beschritten werden. Da *o*-Hydroxybenzaldehyde nämlich spezifische Fällungsmittel für Cu²⁺-Ionen²¹⁾ sind, kann das Eintopfverfahren für Verbindungen dieses Typs ohne weiteres nicht verwendet werden.

Die mäßige Ausbeute bei der Umsetzung des Phthaldialdehyds ist auf Konkurrenzreaktionen zurückzuführen, die bei der Oximbildung auftreten und auf intramolekulare Cyclisierung des Monoxims zum Benzoxazin und Isoindoloxid²²⁾ zurückzuführen sind.

Wie am Beispiel des 12-Methyl-9,10-dihydro-9,10-äthano-11-anthracencarbonitrils, des 3,3'-Dicyanazobenzols, des Cyanferrocens und des 10-Methyl-3-phenthiazincarbonitrils gezeigt wird, können auch kompliziertere Aldehyde glatt umgesetzt werden.

Insgesamt ist der Anwendungsbereich für das Eintopfverfahren groß; es versagte bei uns nur in Fällen, bei denen die Oximbildung gestört ist. Das ist z. B. beim 2,4-Di-

²¹⁾ F. Ephraim, Ber. Deut. Chem. Ges. **63**, 1928 (1930); ebenda **64**, 1212 (1931).

²²⁾ J. P. Griffiths und C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **127**, 1705 (1925).

Tab. 1. Nach dem Eintopfverfahren hergestellte Nitrile

Nitril	Variante ^{a)}	% Ausb. ^{b)}	Schmp. ^{c)} °C	n_D^{20} ^{c)}
Benzonitril	A	97.5	—	1.5277
4-Methylbenzonitril	A	94.7	27—28	—
4-Chlorbenzonitril	B	97.3	91	—
2-Nitrobenzonitril	A	99.0	108	—
3-Nitrobenzonitril	A, B	99.5	115—116	—
4-Nitrobenzonitril	B	99.6	145—146	—
3-Methoxy-2,4-dinitrobenzonitril	C	85.3	145—146	—
4-Methoxybenzonitril	A	96.6	58—59	—
2,4-Dimethoxybenzonitril	A	98.4	93	—
3,4-Dimethoxybenzonitril	A	97.4	67	—
3-Methoxy-4-octadecyloxybenzonitril	E	93.0	85	—
4-Benzyloxy-3-methoxybenzonitril	B	98.5	90	—
4-Benzyloxy-3-brom-5-methoxybenzonitril	B	99.3	120	—
4-Benzyloxybenzonitril	B	96.5	94	—
3-Benzyloxy-4-methoxybenzonitril	B	99.5	76	—
3,4-Methylendioxybenzonitril	B	98.7	91—93	—
3,4-Methylendioxy-6-nitrobenzonitril	C	98.0	144—145	—
4-Aminobenzonitril	A	85	85	—
4-(Dimethylamino)benzonitril	A	97.0	74	—
4-(Diäthylamino)benzonitril	A	99.4	66—67	—
4-(Dibenzylamino)benzonitril	C	96.7	116.5	—
3-Hydroxybenzonitril	A	70	78—81	—
4-Hydroxybenzonitril	A	74	110—111	—
2-Methoxy-1-naphthonitril	B	97.6	95—96	—
2-Benzyloxy-1-naphthonitril	B	99.2	155—156	—
2-Naphthonitril	B	100.0	65	—
9-Anthracencarbonitril	B	99.3	173—174	—
1,2-Dicyanbenzol	A	55	135—136	—
1,4-Dicyanbenzol	A	94.5	219—220	—
3,3'-Dicyanazoxybenzol	C	96.4	131—132	—
3,3'-Dicyanazobenzol	C	95.7	163—164	—
4-Cyan-4'-(dimethylamino)azobenzol	B	91.2	179	—
2,6-Dichlorbenzonitril	B—D	98.8	142	—
3-Methoxy-2,6-dinitrobenzonitril	B—D	97.1	107—108	—
2,4,6-Trimethylbenzonitril	B—D	92.0	49—50	—
2,4,6-Trimethoxybenzonitril	C—D	92.0	140	—
Dodecannitril	B	92.7	—	1.4361
Cyclohexancarbonitril	A	87.5	—	1.4512
12-Methyl-9,10-dihydro-9,10-äthano-11-anthracencarbonitril	B—D	98.7	115—116	—
3-Phenylpropennitril	A	92.5	18—19	—
2-Thiophencarbonitril	A	93.0	—	1.5635
3-Indolcarbonitril	B—D	90.5	176	—
10-Methyl-3-phenothiazincarbonitril	B	94.8	120	—
Ferrocencarbonitril	A	97.0	106—107	—

a) Variante A, B, C, D, E siehe exp. Teil.

b) Präparativ isolierte Produkte.

c) Die Angaben beziehen sich auf die als Abdampfrückstände bei der chromatographischen Aufarbeitung erhaltenen Produkte.

Tab. 2. Hydrogenolytische Spaltung der Benzylloxynitrile

Benzylloxynitril	Hydroxynitril	% Ausb.	Schmp. °C
4-Benzyloxybenzonnitril	4-Hydroxybenzonnitril	95.0	108—110
4-Benzyloxy-3-methoxybenzonnitril	4-Hydroxy-3-methoxybenzonnitril	96.0	87
4-Benzyloxy-3-brom-5-methoxybenzonnitril	3-Brom-4-hydroxy-5-methoxybenzonnitril	96.6	134—136
3-Benzyloxy-4-methoxybenzonnitril	3-Hydroxy-4-methoxybenzonnitril	98.5	128—129
2-Benzyloxy-1-naphthonitril	2-Hydroxy-1-naphthonitril	97.6	153—154

nitrobenzaldehyd der Fall, wo sich vermutlich zwischen dem Oxim, dem Aldehyd und dem Hydroxylamin rasch ein Gleichgewicht einstellt. Werden Kupfer(II)-Ionen zugegeben, so entziehen diese das Hydroxylamin dem Gleichgewicht und gehen dabei in Cu^{I} -Ionen über, die katalytisch nur beschränkt wirksam sind. Die verhältnismäßig geringe Ausbeute im Falle des 3-Methoxy-2,4-dinitrobenzonnitrils (85%) führen wir auf die gleiche gestörte Oximbildung zurück.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Hydrogenolysen wurden mit einer Hydrierapparatur nach *Grewe* (Typ MHYD Fa. Patz, Wankendorf) durchgeführt. Für die Säulenfiltration wurde Kieselgel 0.05—0.2 mm (Merck) verwendet.

Nitrilsynthesen im Halbmikromaßstab

a) Standardverfahren (Variante A)

Zur Lösung von 4.20 mmol (292 mg) Hydroxylammoniumchlorid in 1.0 ml Wasser werden 4.00 mmol Aldehyd und 2 ml Pyridin gegeben. Man rührt bei Raumtemp. 1 h magnetisch *) und fügt dann 0.80 mmol (200 mg) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (feinkristallin), danach eine Lösung von 8.40 mmol (850 mg) Triäthylamin in 2 ml Methylenchlorid hinzu. Nachdem die zunächst tintenblaue Lösung des Kupfer-Pyridin-Komplexes nach Olivgrün umgeschlagen ist **), wird die Lösung von 4.8 mmol (990 mg) DCC in 8 ml Methylenchlorid zugefügt. Eine innerhalb weniger Minuten einsetzende starke Fällung (DCH) zeigt den einwandfreien Verlauf der Reaktion an. Nach 2 h wird durch Zugabe von 0.7 ml Ameisensäure überschüssiges DCC zerstört; dabei schlägt die Farbe der Lösung nach Blau um. Das gesamte Reaktionsgemisch wird dann auf eine Kieselgelsäule gegeben (100 g Kieselgel in Methylenchlorid) und mit einer Geschwindigkeit von 2—3 Tropfen pro s mit Methylenchlorid eluiert. (Aromatische Nitrile wurden mit Hilfe eines UV-Durchflußphotometers fraktioniert.) Anschließend wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. vollständig abgedampft. Die so erhaltenen Produkte (Tab. 1) stimmen in ihren Schmelzpunkten gut mit den Literaturwerten überein.

*) Falls das gebildete Oxim ausfällt, wird nach Variante B oder C verfahren. Bei sterisch gehinderten Aldehyden Variante D benutzen.

***) Tritt an dieser Stelle eine gelbliche Färbung auf, dann ist weiter Kupfersulfat zuzugeben, bis die olivgrüne Farbe auftritt (Ursache: unvollständige Oximbildung und unreine Aldehyde).

Bei polaren Nitrilen (Hydroxybenzonnitrile, 2,4,6-Trimethoxybenzonnitril) wird das Reaktionsgemisch zunächst durch Filtrieren vom DCH und durch Extraktion mit verd. Salzsäure vom Pyridin befreit. Danach wird mit Methylenchlorid über eine Kieselgelsäule (10×2.8 cm) filtriert.

Variante B (schwerlösliche Oxime)

Fällt bei der Umsetzung der Aldehyde mit dem Hydroxylammoniumchlorid Oxim aus, so wird dieses durch Zugabe von Pyridin in Lösung gebracht. Übersteigt die zusätzliche Menge 2 ml, wird nach C weiterverfahren, andernfalls nach Variante A.

Variante C (sehr schwer lösliche Oxime)

Werden zur Lösung des Oxims mehr als insgesamt 4 ml benötigt, dann wird das Volumen nach der Oximbildung auf ca. 3 ml i. Wasserstrahlvak. eingengt. Nach Zusatz von 0.5 ml Wasser wird nach A weiterverfahren.

Variante D (2,6-disubstituierte Aldehyde)

Bei sterisch gehinderten Aldehyden wird die Reaktionszeit für die Oximbildung auf 3 h und für die Nitrilbildung auf 6 h erhöht.

Variante E

Es wird zunächst nach C (12 ml Pyridin) verfahren. Bei der Umsetzung zum Nitril wird die Methylenchloridmenge auf 30 ml und die Reaktionsdauer auf 3 h erhöht.

Nitrilsynthese im Makromaßstab

Umsetzungen im 0.01- bis 1.0-mol-Maßstab werden im Dreihalskolben mit KPG-Rührer durchgeführt. Dabei wird die DCC-Lösung unter äußerer Wasserkühlung so zugetropft, daß die Temperatur im Kolben 30°C nicht übersteigt *).

Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird der DCH abfiltriert und das Pyridin i. Wasserstrahlvak. bei 30°C abgedampft. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen und 2mal mit Wasser gewaschen. Anschließend wird auf ein kleines Volumen eingengt, mit Methylenchlorid über Kieselgel (ca. 20fache Menge der erwarteten Nitril-ausbeute) filtriert und das Eluat dann eingedampft.

Nach diesem Verfahren werden aus 59.0 g (0.4 mol) 4-(Dimethylamino)benzaldehyd 55.4 g 4-(Dimethylamino)benzonnitril (Ausb. 95%) erhalten. Schmp. 74–75°C.

3-Methoxy-2,6-dinitrobenzonnitril: Schmp. (roh): 107–108°C, Schmp. (rein): 107–108°C (aus Methanol), feine gelbe Kristalle.

$C_8H_5N_3O_5$ (223.1) Ber. C 43.06 H 2.26 N 18.83 Gef. C 43.07 H 2.34 N 18.92

3-Methoxy-2,4-dinitrobenzonnitril: Schmp. (roh): 145–146°C, Schmp. (rein): 145–146°C (aus Methanol), gelbe Prismen.

$C_8H_5N_3O_5$ (223.1) Ber. C 43.06 H 2.26 N 18.83 Gef. C 42.98 H 2.29 N 18.73

3-Benzoyloxy-4-methoxybenzonnitril: Schmp. (roh): 75–76°C, Schmp. (rein): 75°C (aus Äthanol), farblose Nadeln.

$C_{15}H_{13}NO_2$ (239.3) Ber. C 75.30 H 5.48 N 5.85 Gef. C 75.16 H 5.47 N 5.93

4-Benzoyloxy-3-methoxybenzonnitril: Schmp. (roh): 90°C, Schmp. (rein): 90–91°C (aus Methanol), farblose Prismen.

$C_{15}H_{13}NO_2$ (239.3) Ber. C 75.30 H 5.48 N 5.85 Gef. C 75.22 H 5.52 N 5.95

*) Wird die DCC-Menge auf einmal zugegeben, so gerät die Reaktion bei 20-mmol-Ansätzen außer Kontrolle.

3-Methoxy-4-octadecyloxybenzonnitril: Schmp. (roh): 85°C, Schmp. (rein): 85°C (aus Methanol), farblose verfilzte Kristalle.

$C_{26}H_{43}NO_2$ (401.6) Ber. C 77.75 H 10.79 N 3.49 Gef. C 78.00 H 10.98 N 3.32

4-(Dibenzylamino)benzonnitril: Schmp. (roh): 116°C, Schmp. (rein): 116°C (aus Methanol), farblose blättrige Nadeln.

$C_{21}H_{18}N_2$ (298.4) Ber. C 84.53 H 6.08 N 9.39 Gef. C 84.80 H 5.99 N 9.09

4-Benzyloxy-3-brom-5-methoxybenzonnitril: Schmp. (roh): 120°C, Schmp. (rein): 120 bis 121°C (aus Methanol), farblose Nadeln.

$C_{15}H_{12}BrNO_2$ (318.2) Ber. C 56.61 H 3.80 Br 25.11 N 4.41
Gef. C 56.85 H 3.93 Br 24.83 N 4.29

2-Benzyloxy-1-naphthonitril: Schmp. (roh): 155–156°C, Schmp. (rein) 155–156°C (aus Äthanol), gelbstichige Nadeln.

$C_{18}H_{18}NO$ (259.3) Ber. C 83.37 H 5.05 N 5.40 Gef. C 83.18 H 4.95 N 5.12

12-Methyl-9,10-dihydro-9,10-äthano-11-anthracencarbonitril: Schmp. (roh): 115–116°C, Schmp. (rein): 117–118°C (aus Methanol), farblose Nadeln.

$C_{18}H_{15}N$ (245.3) Ber. C 88.13 H 6.16 N 5.71 Gef. C 88.24 H 6.19 N 5.84

Hydrogenolyse der Benzyloxynitrile

2 mmol des jeweiligen Benzyloxynitrils werden in 10–20 ml Äthanol mit 100 mg Pd-C (5%) bei 25°C unter Normaldruck hydrogenolysiert, bis die äquivalente Menge Wasserstoff aufgenommen ist (scharfer Haltepunkt). Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Methylenchlorid über eine kleine Schicht Kieselgel (3×3 cm) filtriert und das Eluat eingedampft.

3-Methoxy-4-octadecyloxybenzaldehyd: 7.30 g (48 mmol) Vanillin, 10.8 g (40 mmol) Octadecanol, 9.90 g (48 mmol) DCC und 134 mg (1 mmol) wasserfreies Kupfer(II)-chlorid werden in einem Kolben mit Bunsenventil auf 105°C erhitzt, die Schmelze homogenisiert und 15 h auf dieser Temp. gehalten. Das erkaltete Reaktionsgut wird mit Methylenchlorid angeschlämmt, filtriert und der DCH mit Methylenchlorid gewaschen. Anschließend wird das Filtrat eingengt, 0.5 ml Ameisensäure zugegeben und mit Methylenchlorid über Kieselgel (100 g) filtriert. Eindampfen und zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol liefern 10.7 g (66%) 3-Methoxy-4-octadecyloxybenzaldehyd vom Schmp. 93.5°C.

$C_{26}H_{44}O_3$ (404.6) Ber. C 77.17 H 10.96 Gef. C 77.06 H 10.96

[488/73]