

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Ein neues Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde

Von **Burckhardt Helferich, Rolf Streeck u. Erich Günther**

(Eingegangen am 27. September 1938)

Zur Überführung von Arylcarbinolen (Oxymethylbenzolen) in die entsprechenden Aldehyde sind sehr viele verschiedene Oxydationsmittel verwendet worden. Merkwürdigerweise findet sich aber in der Literatur kaum eine Stelle, die für diesen Zweck Salpetersäure benutzt. Nur von Cannizaro¹⁾ ist angegeben, daß die Einwirkung gewöhnlicher Salpetersäure bei gelinder Wärme den Benzylalkohol zu „Benzoyl-Wasserstoff“ umwandelt. Genauer bekannt und genauer untersucht ist die Oxydation des Salicins zu Helicin mit verd. Salpetersäure bei Zimmertemperatur²⁾.

Wahrscheinlich wird die Sorge, daß der zunächst entstehende Aldehyd durch noch unverbrauchte Salpetersäure oder durch nitrose Gase weiter oxydiert oder nitriert wird, von Versuchen in dieser Richtung abgehalten haben. Daß diese doppelte Sorge in manchen Fällen nicht grundlos ist, beweisen Arbeiten über die Darstellung des Helicins (vgl. oben), die bei unvorsichtiger Oxydation des Salicins bis zu Nitrosalicylsäure gehen kann.

Im Rahmen von Untersuchungen über die fermentative Spaltung der β -Glucoside von aromatischen Oxy-Aldehyden und anderen Substanzen³⁾ sollten größere Mengen von 4-Oxyisophthalaldehyd hergestellt werden. Die bisher für diese Sub-

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 88, 129 (1853).

²⁾ H. Schiff, Liebigs Ann. Chem. 154, 15 (1870).

³⁾ Doktordissertation Rolf Streeck, Leipzig 1936.

stanz angegebenen Wege ergaben stets nur sehr schlechte Ausbeuten. Die Darstellung des gesuchten Oxy-dialdehyds gelang schließlich durch Oxydation des 6-Oxy-3-oxymethyl-benzaldehyds¹⁾ mit starker Salpetersäure bei nicht allzuhoher Temperatur in auffallend guter Ausbeute.

Diese unerwartete Entdeckung veranlaßte uns, auch in anderen Fällen die Oxydation von substituierten Oxymethylbenzolen mit starker Salpetersäure zu untersuchen. Dabei stellte sich in den im experimentellen Teil beschriebenen Fällen heraus, daß diese Oxydation in häufig erstaunlich guter Ausbeute zu Aldehyden führt. Es sind damit eine Reihe von Aldehyden leichter als bisher zugänglich geworden, zumal wenn man berücksichtigt, daß Oxy-methylverbindungen aromatischer Substanzen durch die Kondensation dieser aromatischen Substanzen mit Formaldehyd und Salzsäure hergestellt werden können.

Die Gefahr einer Weiteroxydation des Aldehyds zur Säure wird vielleicht gerade durch die hochkonzentrierte Säure und die Möglichkeit der Bildung von sogenannten Aldehydnitraten²⁾ vermindert. Die Gefahr der Nitrierung im Kern wird durch die Art und Zahl der Substituenten beeinflußt. Weitgehend hintenangelassen wird die Nitrierung durch niedrige Temperatur und durch die meist kurze Dauer der Reaktion.

Beschreibung der Versuche

4-Oxy-isophthalaldehyd

In einer weiten Krystallisierschale werden 25 ccm konz. Salpetersäure ($d = 1,4$) portionsweise mit 5 g fein gepulvertem 6-Oxy-3-(oxymethyl)-benzaldehyd versetzt, unter Erwärmung und unter stürmischer Entwicklung nitroser Gase geht der Oxyaldehydalkohol sehr rasch in Lösung. Die Temperatur soll 80° nicht übersteigen (Kühlung mit Eiswasser). Das Reaktionsgemisch wird unter gelegentlichem Umschwenken (oder dauerndem Rühren) bei Zimmertemperatur aufbewahrt und nach insgesamt 10 Minuten (von Beginn des Eintragens an ge-

¹⁾ R. Stoermer u. K. Behn, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 2455 (1934).

²⁾ Houben, Meth. d. org. Chem. 3. Aufl. Bd. 2, S. 49.

rechnet) die hellgelbe Lösung in 50 ccm Wasser eingerührt. Der dabei in feinen Krystallen ausfallende Oxy-dialdehyd wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gründlich gewaschen und 2-mal aus heißem Wasser unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert. Ausbeute 3,5 g oder 70 % d. Th. Die Substanz bildet lange weiße Nadeln vom Schmp. 108—109° korr. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem Wasser. Die verd. wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rot-violett, durch Alkali schwach gelb gefärbt.

Beim Zusammenbringen der heißen Lösung von 0,4 g Oxy-dialdehyd mit 0,7 g Phenylhydrazin in Alkohol scheidet sich sehr rasch das Bis-phenylhydrazon als gelber krystalliner Niederschlag ab.

3,904 mg Subst.: 0,587 ccm N₂ (korr.).

C₂₀H₁₈N₄O (330,2) Ber. N 17,0 Gef. 17,47

1 g des Oxy-dialdehyds lieferte mit 10 g Kaliumhydroxyd auf Zusatz von einem Tropfen Wasser, 10 Minuten lang geschmolzen, die 4-Oxy-isophthalsäure — verzweigte Nadeln aus Wasser — vom Schmp. 306°.

o-Nitrobenzaldehyd

5 g o-Nitrobenzylalkohol werden in 10 g Salpetersäure (d = 1,4) eingetragen, zur schwachgelben Lösung einige Tropfen rote, rauchende Salpetersäure zugegeben und die Reaktion, wenn nötig, durch ganz gelindes Erwärmen in Gang gesetzt. Unter massenweiser Entwicklung von nitrosen Gasen und starker Selbsterwärmung geht die Reaktion in ganz kurzer Zeit zu Ende. Unbekümmert um die Trennung des Reaktionsgemisches in 2 Schichten wird die ganze Masse in kaltes Wasser eingerührt und das dabei sich abscheidende, rasch erstarrende Öl (4,2 g = etwa 85 % d. Th.) durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Schmelzpunkt, wie in der Literatur angegeben, 43° bis 45°.

p-Nitrobenzaldehyd

10 g p-Nitrobenzylalkohol werden in 10 ccm Salpetersäure (d = 1,4) eingetragen. Die Substanz geht allmählich in Lösung. Nach Zusatz von einigen Tropfen roter, rauchender Salpetersäure beginnt nach mehreren Minuten die Selbsterwärmung.

Unter stürmischer Entwicklung von nitrosen Gasen scheidet sich eine feste krystalline Masse ab. Diese wird nach Verdünnen mit Wasser abgesaugt und aus viel Wasser umkrystallisiert. Ausbeute an p-Nitrobenzaldehyd vom Schmp. 106 bis 107° 8 g = etwa 80% d. Th. Die Identität der Substanz wurde durch ihr granatrotes Phenylhydrazon vom Schmp. 159° weiterhin gesichert.

Terephthal-aldehyd

2,8 g p-Bis-oxymethyl-benzol werden in 8 g Salpetersäure (d = 1,4) eingetragen. Unter starker Entwicklung von Stickoxyden und erheblicher Erwärmung geht die Substanz in Lösung. Durch Zusatz von Wasser wird der Di-aldehyd ausgefällt und nach dem Absaugen und gründlichem Waschen mit Wasser aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 2 g (gleich 80% d. Th.) und Schmp. 115—116°. Auch in den übrigen Eigenschaften stimmt der Bis-aldehyd ebenso wie sein Bisphenylhydrazon mit den in der Literatur angegebenen Eigenschaften überein.

1,3-Dioxymethyl-4,6-dimethyl-benzol¹⁾

250 g 1,3-Di(chlormethyl)4,6-dimethyl-benzol (Rohprodukt) wurden in 750 ccm Eisessig mit 250 g Kaliumacetat 16 Stunden lang rückgekocht. Der nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck verbleibende Rückstand wird mehrfach mit im ganzen etwa 300 ccm Methanol sorgfältig ausgezogen und die vereinigten Filtrate durch Zusatz von Natriummethylatlösung gegen Lackmus neutralisiert. Die in der Lösung vorhandene Diacetyl-Verbindung wird durch Zusatz von weiteren 15 ccm n-Natrium-methylatlösung in der Hitze (10 Minuten langes Kochen) katalytisch durch Umesterung entacetyliert. Der nach dem Verdampfen verbleibende Rückstand liefert das Diol durch Einrühren in 2 Liter kaltes Wasser als feste weiße Masse, die nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator durch Verreiben mit Benzol krystallin erhalten wird. Schmp. 149° bis 151°¹⁾.

¹⁾ J. v. Braun u. J. Nelles, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1097 (1934).

4,6-Dimethyl-isophthalaldehyd (1,3)

166 g 4,6-Dimethyl-isophthalalkohol werden unter Rühren und Kühlung (Temperatur nicht über 50°) in 1 kg Salpetersäure ($d = 1,4$) eingetragen. Unter Erwärmung und starker Entwicklung von Stickoxyden geht die Substanz in Lösung. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung ($1/2$ Stunde von Beginn des Versuches an gerechnet) wird die hellgelbe Lösung in 2 Liter Wasser eingerührt. Der dabei in farblosen Krystallen ausfallende Dialdehyd wird nach gründlichem Waschen mit Wasser aus 750 ccm 50%-iger Essigsäure umkrystallisiert. Die Substanz bildet lange farblose Nadeln vom Schmp. 112 bis 113°. Ausbeute 139 g = 86% d. Th.

Zur Analyse wurde 1 g in etwa 100 ccm Äther gelöst, diese Lösung mehrfach mit verdünnter Natronlauge gewaschen, nach dem Trocknen mit Natriumsulfat zur Trockne verdampft und der krystalline Rückstand aus 8 ccm Essigsäure von 50% umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz schmilzt bei 107° bis 108° und gibt die erwarteten Analysenzahlen, während das Rohprodukt trotz des etwas höheren Schmelzpunktes stets zu wenig Kohlenstoff enthielt.

3,761 mg Subst.: 10,231 CO₂, 2,005 mg H₂O.
 C₁₀H₁₀O₂ (162,1) Ber. C 74,03 H 6,22 Gef. C 74,19 H 5,96

Das Bis-phenylhydrazon des Dialdehyds läßt sich leicht durch Eintragen von 2 Teilen (0,2 g) Dialdehyd in eine Lösung von 3 Teilen (0,3 g) Phenylhydrazin in 10 ccm Essigsäure von 50% und etwa $3/4$ -ständiges Erhitzen auf dem Wasserbad erhalten in schwach gelblichen Krystallen, die nach dem Waschen mit verdünnter Essigsäure und 2-maligem Umkrystallisieren aus Pyridin (6 ccm) + Wasser (2 ccm) bei 195° u. Zers. schmelzen und den erwarteten Stickstoffgehalt zeigen.

4,391 mg Subst.: 0,631 ccm N₂ (22°, 751 mm).

C₂₂H₂₂N₄ (342,2) Ber. N 16,37 Gef. N 16,43

Der gleiche 4,6-Dimethyl-isophthalaldehyd entsteht in gleicher Ausbeute, wenn man das Ausgangsmaterial in eiskalte Salpetersäure der gleichen Menge und Stärke einträgt und durch dauernde Kühlung für niedrige Temperatur sorgt. Nach spätestens 15 Minuten ist die Reaktion, diesmal unter nur allmählicher Entwicklung von Stickoxyden, beendet. Die

durch teilweise Ausscheidung des Dialdehyds getrübbte Lösung liefert beim Eingießen in Wasser die gesamte Menge in der gleichen Weise wie oben. Verwendet man bei dieser niedrigen Temperatur die doppelte Menge Salpetersäure, so bleibt die Lösung auch nach Schluß der Reaktion klar, ohne daß sonst eine Änderung der Gewinnung oder Ausbeute des Dialdehyds eintritt.

Diese Versuche zeigen, daß zur Oxydation der Arylcarbinolgruppe zum Aryl-aldehyd auch eine Temperatur von 0° in kurzer Zeit ausreicht, eine Temperatur, die in anderen Fällen durch die Empfindlichkeit der sonst im Molekül vorhandenen (z. B. oxydierbaren oder nitrierbaren) Teile notwendig gemacht werden kann.

Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, sind wir für Unterstützung bei dieser Arbeit, besonders durch Überlassung von Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.