

## Darstellung von Zwischenprodukten für die Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen

VON HERBERT HAASE

### Inhaltsübersicht

Es gelang 2,6-Dioxybenzaldehyd,  $\gamma$ -Resorcylaldehyd, nach einer neuen Synthese und 4-Brom-3-amino-dimethylanilin sowie 4-Brom-3-hydroxy-dimethylanilin darzustellen.

Die in der Literatur bisher beschriebenen Verfahren zur Darstellung von  $\gamma$ -Resorcylaldehyd sind zum Teil sehr umständlich und liefern nur geringe Ausbeuten.

Es gelang, das nach F. MAUTHNER<sup>1)</sup> dargestellte 2,6-Dimethoxybenzonitril in Benzol mit Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur in 2-Hydroxy-6-methoxybenzonitril zu spalten. Durch Verseifung mit siedender Kalilauge entsteht 2-Hydroxy-6-methoxy-benzoesäure, die sich nach klassischen Methoden jedoch anscheinend nicht in den 2-Hydroxy-6-methoxy-benzaldehyd umwandeln läßt.

Dagegen konnte nach dem von WEIL<sup>2)</sup> für die Darstellung von Salicylaldehyd gefundenen Verfahren durch Reduktion von Salicylsäure mit Natriumamalgam unter Zusatz von Borsäure und p-Toluidin 2-Hydroxy-6-methoxy-benzaldehyd in guten Ausbeuten erhalten werden.

Die Reduktion von 4-Brom-3-nitro-dimethylanilin, das nach BELL und KENYON<sup>3)</sup> dargestellt wurde, zu dem in der Literatur noch nicht beschriebenen 4-Brom-3-amino-dimethylanilin erwies sich als schwierig. Bei katalytischer Hydrierung erhielten wir unabhängig von der Art des Katalysators und Lösungsmittels stets 3-Amino-dimethylanilin.

Die Darstellung von 4-Brom-3-amino-dimethylanilin gelang lediglich in äthylalkoholischer Lösung mit einem Gemisch von Eisenpulver und Eisen(II)-chlorid bei Arbeiten unter Stickstoff. 4-Brom-3-hydroxy-dimethylanilin und 4-Brom-3-methoxy-dimethylanilin konnten aus 4-Brom-3-amino-dimethylanilin mit Hilfe von Standard-Methoden erhalten werden.

<sup>1)</sup> F. MAUTHNER, J. prakt. Chem. (2), **121**, 262; Org. Synth. **22**, 35 (1942).

<sup>2)</sup> WEIL, Chem. Ber. **41**, 4147 (1908).

<sup>3)</sup> BELL u. KENYON, J. chem. Soc. (London) **1926**, 2712.

## Experimenteller Teil

### 2-Hydroxy-6-methoxy-benzonitril

10 g 2,6-Dimethoxybenzonitril werden in benzolischer Lösung 10 Stunden mit 10 g Aluminiumchlorid bei Zimmertemperatur gerührt. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, die benzolische Lösung abgetrennt und mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Durch Neutralisieren mit Salzsäure wird das Reaktionsprodukt ausgefällt.

Fp. 169° (aus Wasser).

$C_8H_7NO_2$  (149,16) theor.: C 64,42; H 4,71;  
gef.: C 64,41; H 4,72.

### 2-Hydroxy-6-methoxy-benzoesäure

10 g 2-Hydroxy-6-methoxybenzonitril werden mit 200 cm<sup>3</sup> 30proz. Kalilauge 50 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Durch Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure wird das Reaktionsprodukt ausgefällt und aus Wasser umkristallisiert.

Fp. 136°. Ausbeute zwischen 8 und 9 g (etwa 70–80% d. Th.).

### 2-Hydroxy-6-methoxy-benzaldehyd

5 g 2-Hydroxy-6-methoxy-benzoesäure werden mit etwa 1,5 g Soda genau neutralisiert und auf 350 cm<sup>3</sup> wäßriger Lösung verdünnt. Dann werden 6 g p-Toluidin heiß darin gelöst und diese Lösung unter starkem Rühren schnell erkalten lassen, damit sich ein feinkristalliner Niederschlag abscheidet. Anschließend werden zu der Lösung noch 80 g Natriumchlorid und 5 g Borsäure hinzugegeben. Dann trägt man in die Suspension bei 13–15° unter starkem Rühren allmählich 110–140 g 2proz. Natriumamalgam ein, wobei die Lösung durch Borsäurezusatz, im ganzen etwa 40 g, stets schwach sauer zu halten ist. Die Suspension färbt sich in dem Maße gelb, wie man Amalgam hinzusetzt, wahrscheinlich durch die aus dem entstehenden 2-Hydroxy-6-methoxy-benzaldehyd und p-Toluidin sich bildende SCHIFFSche Base.

Letztere wird schließlich abgesaugt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei reiner 2-Hydroxy-6-methoxy-benzaldehyd überdestilliert.

Fp. 75°. Ausbeute etwa 2,5 g (55% d. Th.).

### 4-Brom-3-amino-dimethylanilin

20 g 4-Brom-3-nitro-dimethylanilin werden in 200 ml Äthylalkohol gelöst, und zu dieser Lösung eine aus 8 ml konz. Salzsäure, 60–70 ml Wasser und 40 g Eisenpulver hergestellte Eisen-(II)-chloridlösung zusammen mit dem nicht aufgelösten Eisenpulver hinzugefügt. Anschließend wird eine Stunde bei einer Temperatur von 60° unter Stickstoff intensiv gerührt. Das Reaktionsprodukt wird dann mit 20 ml 23,6proz. Natronlauge durchgeschüttelt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

Fp. 61–62° (aus Heptan). Die Ausbeuten liegen zwischen 43 und 70% d. Th.

4-Brom-3-amino-dimethylanilin ist in Aceton und in Äther leicht löslich. Die Verbindung färbt sich an der Luft und im Licht schnell dunkel.

p-Nitrobenzoylderivat. Fp. 168–169° (aus Alkohol).

$C_{15}H_{14}BrN_3O_3$  (364,24) theor.: C 49,46; H 3,79;  
gef.: C 49,42; H 4,05.

### 4-Brom-3-hydroxy-dimethylanilin

In einem 1-l-Kolben werden 6,5 g 4-Brom-3-amino-dimethylanilin in 100 ml 60proz. Schwefelsäure nach Hinzufügen von 2,1 g Stangen-Nitrit durch 5 Minuten langes Schütteln diazotiert. Anschließend wird mit 100 ml 60proz. Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad zum Phenol verkocht. Die gekühlte Lösung wird zunächst mit 380 ml 23,6proz. Natronlauge und dann bis zur vollständigen Neutralisation mit 10proz. Sodalösung versetzt.

Das 4-Brom-3-hydroxy-dimethylanilin wird abgesaugt und aus Heptan umkristallisiert.

Fp. 100–101°. Ausbeute etwa 90% d. Th.

Die Verbindung ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol, wenig löslich in Wasser.

Der Methyläther des 4-Brom-3-hydroxy-dimethylanilins wurde durch Methylierung in methanolischer Lösung mit Diazomethan erhalten. Fp. 70°.

$C_9H_{12}BrNO$  (230,14) theor.: C 46,97; H 5,27; N 6,09;  
gef.: C 46,92; H 5,34; N 6,13.

Die Synthese von 4-Brom-3-methoxy-dimethylanilin wurde von Frl. B. HEIDEMANN technisch durchgeführt.

Berlin, II. Chemisches Institut und Physikalisch-Chemisches Institut der Humboldt-Universität und Arbeitsstelle für Photochemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1962.