

Zur Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd

Von H. CASSEBAUM

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Einige Methoden zur Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd aus o-Nitrotoluol wurden erprobt. Für die Herstellung dieses schwer zugänglichen Aldehyds neben o-Nitrobenzoesäure wird eine vorteilhafte Vorschrift angegeben.

Obleich o-Nitrobenzaldehyd schon mehr als 80 Jahre bekannt ist und zeitweilig zur Erzeugung von Indigosalz T (Fa. Kalle & Co.) sogar technisch hergestellt wurde, fehlt auch heute noch in der Literatur eine vorteilhafte Vorschrift zur Herstellung dieser oft benötigten Substanz. In modernen Lehrbüchern¹⁾ wird o-Nitrobenzaldehyd als schwer zugänglich bezeichnet, obwohl zahlreiche Patente mit allerdings sehr unvollkommenen Angaben die Gewinnung dieses Aldehyds zum Gegenstand haben. Das Verfahren, nach dem die Fa. Kalle & Co. den o-Nitrobenzaldehyd technisch gewonnen hat, ist im Detail niemals veröffentlicht worden. Da wir o-Nitrobenzaldehyd für bestimmte Zwecke benötigten, haben wir einen Teil der Literaturangaben dabei einer experimentellen Prüfung unterzogen.

In Organic Syntheses²⁾ ist eine Vorschrift zur Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd über das Diacetat durch Oxydation von o-Nitrotoluol mit CrO_3 in Essigsäureanhydrid angegeben. Die Ausbeute ist dabei gering. Die Ansätze sind infolge der großen Reaktionsvolumina im Labormaßstab kaum zu vergrößern. Unhandliche Schmierer erschweren das Arbeiten außerordentlich.

Viele Methoden zur Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd benutzen o-Nitrobenzylhalogenide als Ausgangsmaterial; aber gerade diese sind sehr schwierig zu erhalten. In der Literatur findet sich darüber keine brauchbare Vorschrift, deren Angaben befriedigen können. o-Nitrotoluol reagiert bei 140° in Gegenwart von Jod nach eigenen Erfahrungen nur dann merklich

¹⁾ L. F. FIESER u. M. FIESER, Lehrb. d. Org. Chem., Weinheim/Bergstraße 1954.

²⁾ S. M. TSANG, E. H. WOOD u. J. R. JOHNSON, Organic Syntheses, Coll. Vol. III, 641.

mit Chlor unter UV-Bestrahlung, wenn in Gefäßen gearbeitet wird, die ausreichend durchlässig für UV-Licht sind (Uviolglas, Quarzglas). In 3–4 Stunden nahmen 350 ml o-Nitrotoluol 40–45 g Chlor auf. Längeres Einleiten von Chlor bewirkte keine weitere Gewichtszunahme. Beim Verseifen dieses „Chlorierungsöles“ mit Soda³⁾ traten große Verluste auf und die Vakuumdestillation dieses „Verseifungsöles“ ergab nur eine enttäuschend geringe Menge eines unreinen o-Nitrobenzylalkohols⁴⁾.

Auch die Bromierung von o-Nitrotoluol- CCl_4 in einem Uviolglaskolben mit UV-Licht führte zu keinem kristallinen o-Nitrobenzylbromid⁵⁾. In der Literatur ist keine Ausbeute angegeben⁵⁾. — o-Nitrotoluol reagierte in einem von uns angestellten Versuch in Gegenwart von Benzoylperoxyd nicht mit Bromsuccinimid⁶⁾. Hier ist offenbar die Einhaltung besonderer Bedingungen erforderlich, die in unserem Falle nicht gegeben waren.

Desgleichen konnte zunächst bei der Seitenketten-Nitrierung des o-Nitrotoluols bei 120° mit 70proz. Salpetersäure nur ein geringer Umsatz erzielt werden. Aus 500 g o-Nitrotoluol ließen sich nur 5–10 g o-Nitrophenylnitromethan darstellen⁷⁾. Durch Einleiten von HNO_3 -Dämpfen in o-Nitrotoluol bei 135° reagierten etwa 25% des eingesetzten o-Nitrotoluols; aber im Gegensatz zu den Angaben des betreffenden Patent⁸⁾ entstand dabei neben o-Nitrophenylnitromethan stets etwa in gleicher Menge o-Nitrobenzoesäure. Die Gesamtausbeute an verwertbaren Produkten lag bei 76%, wenn das zurückgewonnene rohe o-Nitrotoluol der Berechnung zugrunde gelegt wurde.

Da es auch hinsichtlich der Herstellung von o-Nitrobenzoesäure aus o-Nitrotoluol an günstigen Labormethoden mangelt, haben wir aus diesen Beobachtungen eine brauchbare Vorschrift entwickelt, die sich schon in mehreren Ansätzen bewährt hat.

o-Nitrophenylnitromethan kann mit KMnO_4 zu o-Nitrobenzaldehyd oxidiert werden⁹⁾, wobei die Ausbeute nach dem Entfernen des MnO_2 mit Methanol und Schwefelsäure 83–87% der Theorie beträgt.

³⁾ Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, DRP 128046; P. FRIEDLÄNDER, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikat. **6**, 126 (1900–1902).

⁴⁾ Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, DRP 128998; P. FRIEDLÄNDER, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikat. **6**, 127 (1900–1902).

⁵⁾ TH. THOMSON u. TH. ST. STEVENS, J. chem. Soc. (London) **1932**, 63, 64.

⁶⁾ G. H. DAUB u. R. N. CASTLE, J. Org. Chemistry **19**, 1573 (1954); PH. L. SOUTHWICK u. J. CASANOVA, jr., J. Amer. chem. Soc. **80**, 1171 (1958).

⁷⁾ Soc. Chim. des Usines du Rhone Anc. Gillard, P. Monnet & Cartier, DRP 239953; P. FRIEDLÄNDER, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikat. **10**, 158 (1910–1912).

⁸⁾ Soc. Chim. des Usines du Rhone Anc. Gillard, P. Monnet & Cartier, DRP 246381; P. FRIEDLÄNDER, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikat. **10**, 159 (1910–1912).

⁹⁾ Soc. Chim. des Usines du Rhone Anc. Gillard, P. Monnet & Cartier, DRP 246659; P. FRIEDLÄNDER, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikat. **10**, 160 (1910–1912).

Experimenteller Teil

o-Nitrophenylnitromethan und o-Nitrobenzoesäure

Mit einem 250 ml Dreihalskolben und einem 1,5 l Sulfierkolben wird die aus der Skizze ersichtliche Apparatur aufgebaut. Den 250 ml-Kolben füllt man bis zur Hälfte (bestimmte Markierung) mit rauchender Salpetersäure und den Sulfierkolben mit 1 kg o-Nitrotoluol.

Bei geöffnetem Entlüftungshahn A heizt man dann das o-Nitrotoluol auf 135°, schließt den Entlüftungshahn und bringt die rauchende Salpetersäure (d = 1,52) zum gelinden Sieden. Durch entsprechenden Zulauf von 500 g rauchender Salpetersäure aus dem Tropftrichter B wird der Flüssigkeitsstand im Dreihalskolben immer bei der oben angeführten Markierung gehalten. Das o-Nitrotoluol wird währenddessen unter Rühren im Babotrichter auf 130 bis 140° (die meiste Zeit auf 135°) erhitzt. Es genügt dazu eine kleine Flamme. An C schließt sich ein wirksamer Kühler an, der die Salpetersäure und das mitgerissene o-Nitrotoluol zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit kondensiert. Es entweichen reichliche Mengen an nitrosen Gasen. Der HNO₃-Zulauf soll in 2,25 bis 3,0 Stunden beendet sein. Die rauchende Salpetersäure verbleibt bis zu der angegebenen Marke im Dreihalskolben für den nächsten Ansatz. Vor dem Entfernen der Flamme wird der Entlüftungshahn A geöffnet. Man erhitzt nun den Inhalt des Sulfierkolbens noch 20 Minuten auf 140°. Dabei destilliert die restliche Salpetersäure über. Am Schluß ist der Gasraum farblos und die Flüssigkeit hat sich aufgehellt.

Der Inhalt des Sulfierkolbens wird nun unter Rühren mit fließendem Leitungswasser auf +18 bis +20° gekühlt. Dabei scheidet sich die o-Nitrobenzoesäure aus. Sie wird auf einer groben Fritte (G 2) scharf abgesaugt.

Die Kristalle suspendiert man in 400 ml Wasser und setzt wasserfreie Soda (40–60 g) hinzu, bis die alkalische Reaktion auch nach 5 Minuten Rühren bestehen bleibt. Das ungelöste o-Nitrotoluol wird im Scheidetrichter abgetrennt und dem o-Nitrotoluol-Filtrat zugesetzt, nachdem letzteres, wie unten beschrieben, mit Sodalösung gewaschen wurde. Darauf schüttelt man mit 50 ml CCl₄ aus und fällt dann mit konzentrierter Salzsäure die o-Nitrobenzoesäure. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird abgesaugt, etwas mit Wasser gewaschen und bei 80–90° im Trockenschrank getrocknet.

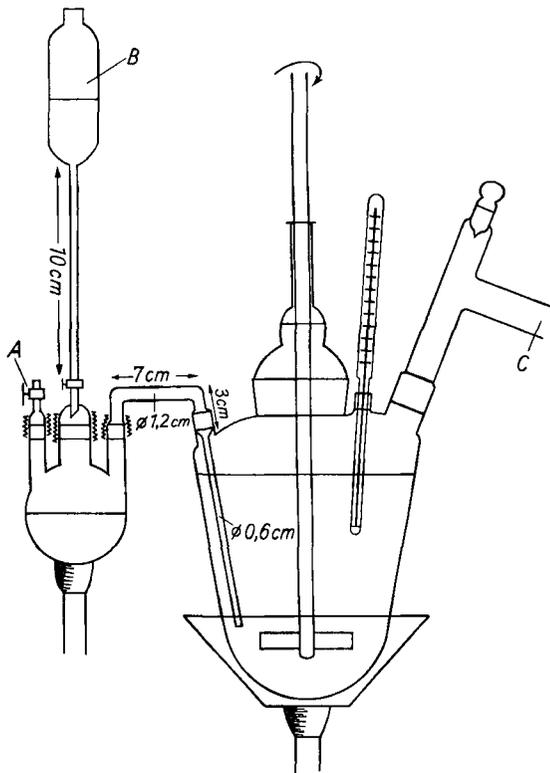


Abb. 1. Apparatur für die Seitenketten-Nitrierung

Ausbeute: 100–110 g bräunliche o-Nitrobenzoesäure, Schmp. 145–148°.

Das Nitrotoluol-Filtrat wird zweimal mit je 1 l Leitungswasser ausgeschüttelt. Die Trennung der Schichten geht gut vonstatten. Die als Emulsion verbleibende Zwischenschicht wird hier wie bei allen übrigen Ausschüttelungen stets der o-Nitrotoluolschicht zugefügt. Die wäßrigen Phasen werden zur Entfernung des o-Nitrotoluols stets einmal mit den 50 ml CCl_4 von der Reinigung der o-Nitrobenzoesäure durchgeschüttelt, bevor sie verworfen werden. Es wird nun nacheinander einmal mit einer Lösung von 40 g technischer kalz. Soda in 400 ml Wasser (keine gute Trennung der Schichten, nur 150 ml wäßrige Phase abtrennbar), zweimal mit 500 ml Wasser (relativ gute Trennung), einmal mit einem Gemisch von 60 ml technischer Natriumbisulfid-Lösung und 200 ml Wasser, einmal mit 200 ml Wasser und einmal mit 500 ml 5proz. Natronlauge sowie zehnmal mit 150 ml 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Zur Trennung der Schichten wird niemals länger als 5 Minuten gewartet. Die Sodalösung scheidet beim Ansäuern noch 23–28 g einer sehr unreinen, braunen, harzigen Nitrobenzoesäure aus. — Die gesammelten Natronlauge-Extrakte werden zweimal mit 50 ml frischem CCl_4 ausgeschüttelt und dann mit einer aus einem Volumenteil konz. Schwefelsäure und drei Volumenteilen Wasser bereiteten verdünnten Schwefelsäure angesäuert. Das o-Nitrophenylnitromethan scheidet sich — manchmal zunächst harzig — aus. Es wird auf Zimmertemperatur gekühlt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Arbeitsgänge bis zu diesem Punkt lassen sich an einem Arbeitstage durchführen.

Ausbeute: 120–135 g bräunliches, lufttrockenes o-Nitrophenylnitromethan, Schmp. 67–68°.

Vor der Aufarbeitung der Nitrotoluol-Schicht wird noch viermal mit 5proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Die Extrakte sollen nach dem Waschen mit CCl_4 beim Ansäuern nicht mehr als 5 g o-Nitrophenylnitromethan ausscheiden; sonst ist die Natronlauge-Extraktion fortzusetzen. — Nun wird einmal mit einem Gemisch von 50 ml technischer Salzsäure und 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml Wasser ausgeschüttelt. Es werden so 670–710 g eines rohen, trüben o-Nitrotoluols zurückgewonnen.

Das genannte braune aus Salpetersäure und Nitrotoluol bestehende Destillat (200 bis 230 ml) wird mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt. Das o-Nitrotoluol trennt man ab und wäscht einmal mit dünner Natronlauge und einmal mit Wasser. So erhält man noch 40–60 g o-Nitrotoluol.

Bei der Redestillation des CCl_4 werden 130 ml (von eingesetzten 150 ml) zurückgewonnen. 10–12 g rohes o-Nitrotoluol bleiben als Rückstand.

Insgesamt werden etwa 720–740 g rohes o-Nitrotoluol zurückgewonnen. Es muß für den nächsten Ansatz noch einmal am Luftkühler bei Normaldruck destilliert werden. Wenn 73% der eingesetzten Menge übergegangen sind, muß die Destillation unbedingt abgebrochen werden, da der bei vollständiger Destillation verbleibende Rückstand sich spontan und explosionsartig auch bei unter maximaler Vorsicht durchgeführter Vakuumdestillation schon bei 150° Ölbadtemperatur zersetzt. Bei Destillation von 73% ist bisher keine Zersetzung vorgekommen. Der Rest wird mit Wasserdampf destilliert, wobei für 40 ml Rückstand 0,7 l überdestilliertes Wasser erforderlich sind. 94–95% des zurückgewonnenen o-Nitrotoluols lassen sich somit in eine etwa mit gleichem Erfolg wiederverwendbare Form bringen.

Zur Bestimmung der Ausbeute wurde ein Versuch mit genauer Bilanzierung durchgeführt.

ingesetzt:	1000 g o-Nitrotoluol (Ne)
zurückgewonnen:	726 g rohes o-Nitrotoluol (Nr) 680 g wiedereinsatzfähiges o-Nitrotoluol (Nw)
Ausbeute:	110 g o-Nitrobenzoesäure = 34,2% d. Th. bezogen auf (Ne—Nr) 28,2% d. Th. bezogen auf (Ne—Nw)
	und 134 g o-Nitrophenylnitromethan = 42,3% d. Th. bezogen auf (Ne—Nr) 31,6% d. Th. bezogen auf (Ne—Nw)
Gesamtausbeute:	76,6% d. Th. bezogen auf (Ne—Nr) 59,8% d. Th. bezogen auf (Ne—Nw)

Bemerkungen:

1. Im Gegensatz zur Literaturangabe⁸⁾ konnte mit CO_2 aus der Natronlauge das o-Nitrophenylnitromethan nicht gefällt werden.
2. Bei Einsatz des rohen zurückgewonnenen o-Nitrotoluols ohne vorherige Destillation sank die Ausbeute ab, und es wurden unreinere Produkte erhalten. Das Verhältnis von o-Nitrobenzoesäure zu o-Nitrophenylnitromethan blieb konstant.
3. Bei Einsatz einer technischen Mischsäure, bestehend aus 88% HNO_3 , 11% H_2SO_4 und 1% Wasser (HS-Säure), sind davon 525 g zu verwenden. Es wird damit so verfahren, wie in der Vorschrift für 500 g rauchende Salpetersäure angegeben. Es kann auch in dem Dreihalskolben HS-Säure vorgelegt werden.
4. Es ist ratsam, auch das käufliche o-Nitrotoluol zur Entfernung eventueller Metallspuren vor der Verwendung einmal unter Normaldruck am Lufterkühler zu destillieren.
5. Bei der Durchführung der Operation wie auch der Destillation des zurückgewonnenen rohen o-Nitrotoluols wurde im Abzug hinter einer Schutzwand gearbeitet. Bei der Nitrierung traten bisher keine Zwischenfälle auf.
6. Die Schiffe können mit RAMSEY-Fett eingepaßt und die Rührhülse darf mit Glycerin geschmiert werden.

o-Nitrobenzaldehyd

Lösung A: 91 g (0,5 Mole) pulverisiertes o-Nitrophenylnitromethan (Schmp. 67—68°) werden mit 20 g reinem Ätznatron in 1 l Leitungswasser unter Rühren bei Zimmertemperatur gelöst. Dazu sind wenigstens 30 Minuten erforderlich und ein sehr geringer Rest bleibt ungelöst zurück.

Lösung B: 52,5 g pulverisiertes KMnO_4 und 30 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ löst man durch halbstündiges Rühren bei Zimmertemperatur in 1,5 l Leitungswasser.

Lösung A wird auf +5 bis +10° und Lösung B auf +3 bis +5° gekühlt. Unter Rühren mit einem Glasstab gießt man dann in etwa 1 Minute Lösung B in Lösung A. Das Permanganat wird schnell entfärbt, und es scheidet sich MnO_2 aus. Nach gutem Durchrühren läßt man den dünnen Brei 15 Minuten stehen, gibt dann unter Rühren nacheinander 50 ml Methanol und 200 ml einer Mischung (Zimmertemperatur) von einem Volumenteil konz. H_2SO_4 und drei Volumenteilen Wasser hinzu. Der Braunstein geht schnell in Lösung und der o-Nitrobenzaldehyd wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 62—65,5 g = 83—87% d. Th. von einem gelblich-bräunlichen, kristallinen Produkt, das für viele Zwecke genügend rein ist, Schmp. 40°.

Eine weitere Reinigung kann durch Vakuumdestillation²⁾ erfolgen.

Magdeburg-S. O., Forschungsabteilung des VEB Fahlberg-List.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1964.