

Über den Einfluß der Orthosubstitution bei der Bildung der Aldehyddiacetate

von

Ernst Späth.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1910.)

In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung¹ ist gezeigt worden, daß die Anlagerung von Säureanhydriden an Aldehyde bei Gegenwart starker Säuren eine sehr allgemein anwendbare Reaktion ist. Insbesondere konnten die Diacetate und Dibenzoate aromatischer Aldehyde leicht in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden. Eine hindernde Wirkung der *o*-Substitution, wie sie bei vielen anderen Reaktionen bekannt ist, ist dabei nicht zur Beobachtung gelangt. *o*-Nitrobenzaldehyd verhält sich nicht anders als Benzaldehyd oder *p*-Nitrobenzaldehyd.

Bei einer verwandten Reaktion, der Bildung von Acetalen, haben E. Fischer und Giebe² gezeigt, daß *o*- und di-*o*-substituierte Aldehyde leichter in Acetale übergehen als Benzaldehyd. Sie bringen dies mit der elektronegativen Natur der Substituenten in Zusammenhang. Indes findet sich unter ihren Versuchen doch auch ein abweichender Fall. Der 2, 4, 6-Trimethylbenzaldehyd geht etwas schwerer in das Acetal über als Benzaldehyd. Nun ist auch die Methylgruppe in *o*-Stellung als negativierender Substituent zu betrachten, da *o*-Toluylsäure³ und noch mehr 2, 4, 6-Trimethylbenzoesäure⁴ stärkere Säuren

¹ Wegscheider und Späth, Monatshefte für Chemie, 30, 825 (1909).

² Ber. Deutsch. ch. G., 31, 545 (1898).

³ Ostwald, Z. f. physik. Ch., 3, 269 (1889).

⁴ Breed, Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., 2. Erg.-Band, p. 844.

sind als Benzoesäure. Es macht daher den Eindruck, daß die von Wegscheider¹ ausgesprochene Auffassung, daß bei manchen Reaktionen, z. B. der Anlagerung von Alkoholen an Säureanhydride und der Verseifung der Säureester sich mehrere Einflüsse, z. B. der verzögernde Einfluß der »sterischen Hinderung« und die beschleunigende Wirkung negativierender Substituenten übereinander lagern, auch bei der Acetalbildung anwendbar ist; bei der Acetalbildung würde wie bei der Einwirkung von Alkoholen auf Säureanhydride der Einfluß der sterischen Hinderung viel geringfügiger sein als bei der Esterverseifung. Demgemäß überwiegt bei Anwesenheit der meisten negativierenden Substituenten die beschleunigende Wirkung durch Negativierung und nur beim Trimethylbenzaldehyd mit seinen schwach negativierenden Substituenten die sterische Hinderung.

Bei der Bildung der Aldehyddiacetate ist die Sachlage insofern eine andere, als von der Verstärkung des negativen Charakters der Aldehydgruppe durch negativierende Substituenten eine Erschwerung der Bildung der Säureester zu erwarten ist. Es könnten daher diese Substituenten sowohl wegen ihrer negativierenden Wirkung als wegen der sterischen Hinderung reaktionsverzögernd wirken. Um eine solche verzögernde Wirkung nachzuweisen, habe ich die Acetylierung des 2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyds untersucht. In der Tat hat sich ergeben, daß er viel schwerer Essigsäureanhydrid anlagert, als die früher untersuchten aromatischen Aldehyde.

Versuche.

2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyd wurde von Herrn Magister Fr. Schmidinger nach Sachs und Everding² dargestellt. Aus 40 g 2, 4, 6-Trinitrotoluol gewann er 6·5 g Aldehyd vom Schmelzpunkte 118 bis 119°.

0·4 g 2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyd wurde mit 2·5 cm³ Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde stehen gelassen, dann mit Wasser geschüttelt, bis

¹ Verh. der 74. Vers. deutscher Naturforscher in Karlsbad, 1901, II¹, 85; vergl. auch Österr. Chemikerzeitung, 4, 6 (1901); 5, 486 (1902); Monatshefte f. Chem., 18, 634 (1897); 21, 811 (1900); 24, 416, 418 (1903).

² Ber. Deutsch. ch. G., 35, 1236 (1902); 36, 960 (1903).

das Produkt erstarrte. Über CaCl_2 und KOH getrocknet, wog der Rückstand 0.4 g und schmolz bei 82 bis 100° .

0.3512 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 7.4 cm^3 0.10133 normaler KOH . Gef. 9.19% COCH_3 , ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{N}_3 = \text{C}_7\text{H}_3\text{O}_8\text{N}_3(\text{COCH}_3)_2$ 25.08% COCH_3 .

Hiernach sind nur 26% des Aldehyds in das Diacetat übergeführt worden, 63% blieben unverändert, 11% gingen verloren. Beim Benzaldehyd war unter Verwendung geringerer Mengen von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure nach viel kürzerer Einwirkungsdauer 97% der theoretischen Ausbeute erhalten worden.

Um das Diacetat zu isolieren, wurde ein Versuch mit längerer Einwirkungsdauer gemacht.

Zu 2 g 2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyd und 10 cm^3 Essigsäureanhydrid wurden drei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure gefügt. Die Flüssigkeit färbte sich grün. Nach 15 Stunden in Wasser gegossen und geschüttelt, gab sie ölige, bald erstarrende Tropfen. Das ausgeschiedene Produkt wog 2.1 g und schmolz bei 81 bis 90° . Durch Auflösen in heißem Äthylalkohol und Zusatz von wenig Wasser wurden Nadeln vom Schmelzpunkte 117 bis 118° erhalten, der bei nochmaligem Umkrystallisieren konstant blieb. Unveränderter Aldehyd konnte es nicht sein, denn damit gemischt lag der Schmelzpunkt bei 80 bis 90° . Die Analyse stimmt auf 2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyddiacetat.

0.2995 g gaben 0.4250 g CO_2 , 0.0749 g H_2O . Gef. C 38.70% , H 2.80% ; ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{N}_3$ C 38.48% , H 2.64% .

Da die Ausbeute an reinem Diacetat nur 1.1 g betrug, mußte ein beträchtlicher Teil des Aldehyds unverändert geblieben sein. Es gelang leicht, denselben abzuscheiden, indem die alkoholische Mutterlauge mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt wurde. Nach zweitägigem Stehen in der Kälte waren 0.8 g unreiner 2, 4, 6-Trinitrobenzaldehyd vom Schmelzpunkte 105 bis 110° auskrystallisiert. Mit reinem Aldehyd gemischt, schmolz das Produkt bei 106 bis 112° . Durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol konnte der Schmelzpunkt auf 115 bis 116° erhöht werden.

Vom angewandten Aldehyd wurden also 39% als Diacetat und 40% unverändert zurückerhalten. 21% blieben in der

Mutterlauge. Es ist also offenbar, daß 2,4,6-Trinitrobenzaldehyddiacetat sich viel schwerer bildet als die Diacetate der früher untersuchten aromatischen Aldehyde, welche keinen oder nur einen Orthosubstituenten enthielten.

Eine besonders auffallende Anomalie bietet der Schmelzpunkt des Diacetyl-2,4,6-Trinitrobenzaldehyds. Während die untersuchten Aldehyddiacetate durchwegs höher schmelzen als die entsprechenden Aldehyde, fallen im vorliegenden Beispiele die Schmelzpunkte beider nahezu zusammen.

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, Herrn Prof. Dr. R. Wegscheider für die rege Anteilnahme meinen besten Dank auszusprechen.
