

Halogenbenzaldehyde, 3. Mitt.*

Von

S. S. Vernekar, S. D. Jolad und S. Rajagopal

Department of Chemistry, Karnatak University, Dharwar, Süd-Indien

(Eingegangen am 2. Dezember 1961)

Mittels der Konversion aromatischer Amine in die entsprechenden Benzaldehyde, einer Methode, die von *Beech* entwickelt und von uns auf Haloaniline erweitert wurde, werden in einfacher, eleganter Weise zwei Halogenbenzaldehyde dargestellt.

Wie wir früher gezeigt haben¹, können Halogenbenzaldehyde in bequemer Weise aus den entsprechend halogensubstituierten Anilinen durch die Anwendung der *Beech*-Reaktion², d. i. durch Umsetzung des Diazoniumsalzes des Anilins mit Formaldoxim und anschließende Hydrolyse, dargestellt werden. Im Zuge anderer Arbeiten wurde in unserem Laboratorium 2-Methyl-4-brom-benzaldehyd (I) und 3-Methyl-4-brom-benzaldehyd (II) benötigt.

Eine Synthese von I hat *Harris*³ bereits früher beschrieben; sie besteht in der Anwendung der *McFadyen-Stevens*-Reaktion⁴ auf 2-Methyl-4-brom-benzoesäure⁵. Wie aus dem untenstehenden Schema leicht ersehen werden kann, führt diese Methode über eine beachtliche Anzahl von Stufen. Ferner ist bekannt, daß dieser Weg sehr unterschiedliche Ausbeuten liefert; im Falle der Darstellung des o-Tolualdehyds aus der

* 2. Mitt.: S. D. Jolad und S. Rajagopal, *Naturwiss.* **48**, 645 (1961).

¹ S. D. Jolad und S. Rajagopal, *J. Sci. & Industr. Res. [India]* **20 B**, 359 (1961); *Naturwiss.* **48**, 645 (1961); J. G. Hirayakannawar, M. V. Kadiwal und S. Rajagopal, *J. prakt. Chemie* (im Druck).

² W. F. Beech, *J. Chem. Soc. [London]* **1954**, 1297.

³ J. O. Harris, *J. Chem. Soc. [London]* **1947**, 690.

⁴ J. S. Mc. Fadyen und T. S. Stevens, *J. Chem. Soc. [London]* **1936**, 584.

⁵ C. Nurisson, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **20**, 1016a (1887).

⁶ N. P. Buu Hoi, D. Xuong und V. T. Suu, *J. Chem. Soc. [London]* **1958**, 2816.

entsprechenden Carbonsäure sind z. B. nur unbedeutende Ausbeuten zu erzielen.

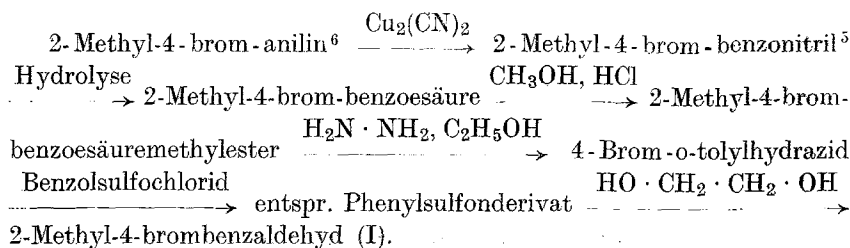


Tabelle 1

Verbindung	Erscheinungsform	Schmp. bzw. Sdp. ° C*	Analyse
2-Methyl-4-brom-benzaldehyd	farbloses Öl	115—116/8 mm (95/0,05 mm)	C ₈ H ₇ BrO: ber. Br 40,20 gef. Br 39,56
—, 2,4-Dinitrophenyl- hydrazon	orange rechteckige Platten [aus Eisessig]	261 (256)	
Semicarbazon	farblose feine Nadeln [aus Äthanol]	224 (228)	
2-Methyl-4-brom- zimtsäure	farblose dünne Flocken [aus Äthanol]	208 (208)	Äquiv.-Gew.: ber. 241 gef. 240
3-Methyl-4-brom- benzaldehyd	farbloses Öl	114—116/6 mm	C ₈ H ₇ BrO: ber. Br 40,20 gef. Br 39,64
—, 2,4-Dinitrophenyl- hydrazon	rote Nadeln [aus Eisessig]	253	
3-Methyl-4-brom- zimtsäure	farblose rechteckige Platten [aus wäßrigem Äthanol]	225	Äquiv.-Gew.: ber. 241 gef. 239

* Die von *Harris*³ angegebenen Werte stehen in Klammern ().

Wir konnten den gleichen Aldehyd (I) in 40% Ausbeute in einstufiger Synthese aus dem 2-Methyl-4-brom-anilin⁶ herstellen, indem wir das Diazoniumsalz des Anilins mit Formaldoxim umsetzten und anschließend hydrolysierten. Den Aldehyd haben wir durch die Darstellung seines 2,4-Dinitro-phenylhydrazons, Semicarbazons und der ihm entsprechenden Zimtsäure charakterisiert. Die physikalischen Daten des Aldehyds und seiner Derivate wurden mit den von *Harris*³ berichteten Daten in Tab. 1 zusammengefaßt, aus der man ersehen kann, daß die beiden Sätze von Daten vollständig übereinstimmen.

Ferner haben wir mit der gleichen Methode den bisher unbekanntem 3-Methyl-4-brom-benzaldehyd aus dem 3-Methyl-4-brom-anilin⁷ dar-

⁷ R. H. C. Nevile und A. Winther, Ber. dtsch. Chem. Ges. **13**, 969 (1880).

gestellt. Der neue Aldehyd wurde durch sein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon und die entsprechende Zimtsäure charakterisiert, deren Daten in Tab. 1 angegeben sind.

Experimenteller Teil

10proz. Formaldoximlösung: 9,0 g Paraformaldehyd, 20,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 133 ml Wasser wurden solange erhitzt, bis die Lösung klar wurde. 40 g Natriumacetat wurden zugefügt und die Mischung 15 Min. lang unter schwachem Rückfluß gekocht.

Die *2-Methyl-4-brom-benzoldiazoniumchloridlösung* wurde bei 0 bis 5° C aus 36 g 2-Methyl-4-brom-anilin (0,2 Mole), 45 ml konz. HCl, 40 ml Wasser, 75 g Eis und 13,75 g NaNO₂ (in 20 ml Wasser gelöst) bereitet. Durch Zufügen von 17,25 g CH₃COONa · 3 H₂O (in 20 ml Wasser gelöst) wurde sie gegen Kongorot neutralisiert.

2-Methyl-4-brom-benzaldehyd: Die neutrale Diazoniumchloridlösung wurde bei 10 bis 15° C unter Rühren in die 10proz. Formaldoximlösung, welche mit einer Lösung von 4,9 g Kupfersulfat, 0,78 g Natriumsulfit und 125 g Natriumacetat in insgesamt 140 ml Wasser versetzt worden war, unterhalb der Oberfläche einfließen gelassen. Nach beendeter Zugabe wurde 1 Stde. lang weiter gerührt, dann das Gemisch mit HCl gegen Kongorot angesäuert und weitere 180 ml konz. HCl zugefügt. Nachdem wir das Reaktionsgemisch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht hatten, haben wir es der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde mit NaHCO₃ neutralisiert und ausgeäthert.

Das durch Abdampfen des Äthers erhaltene Rohprodukt wurde bei 60° C mit 75 ml einer 40proz. Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Nicht-aldehydische Materialien wurden durch Waschen mit Äther entfernt. Das Additionsprodukt wurde mit 75 ml 20proz. H₂SO₄ zersetzt, der Aldehyd ausgeäthert und das äther. Extrakt über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet. Bei der Vakuumdestillation wurde 2-Methyl-4-brom-benzaldehyd (I) als farbloses Öl (Sdp.₈: 115—116° C) erhalten. Ausb. 15,5 g.

2-Methyl-4-brom-zimtsäure: 1 g I, 1 g Malonsäure, 2 ml Pyridin und 1 Tropfen Piperidin wurden unter Rückfluß erhitzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet.

3-Methyl-4-brom-benzaldehyd wurde in analoger Weise, vom 3-Methyl-4-brom-anilin ausgehend, dargestellt.