

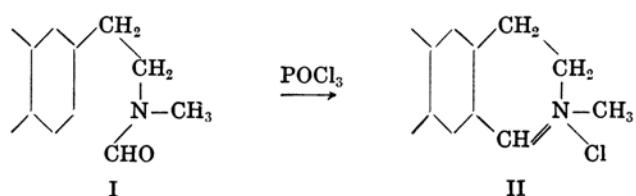
Über die Synthese aromatischer Aldehyde.

Von Shiro AKABORI und Yoshinori SENOH

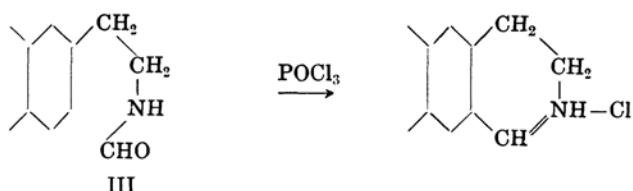
(Eingegangen am 28. März 1939.)

Die vorliegende Mitteilung beschreibt Versuche über eine neue, für Laboratoriumszwecke geeignete Synthese aromatischer Aldehyde.

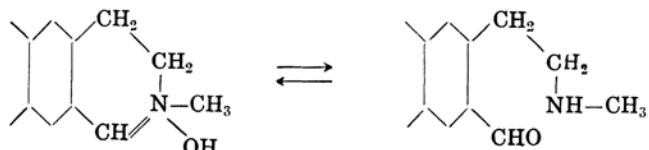
Vor dreizehn Jahren hat der eine der Verfasser (S. Akabori)⁽¹⁾ gefunden, dass die bei der Kondensation von Formyl-phenyläthylamin-derivaten zu 3,4-Dihydroisochinoliniumsalzen (II) mittels Phosphoroxy-chlorid viel bessere Ausbeuten der Formyl-N-methylphenyläthylamin-derivate (I) gaben als die der Formylderivate (III), bei denen die Methylgruppe fehlt.



(1) dies Bulletin, 1 (1926), 96.



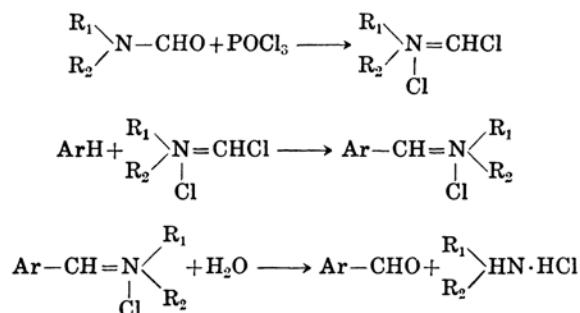
Für die freie Base von *N*-Methyl-3,4-dihydroisochinolin liegt ein Gleichgewicht wie folgt vor:



deswegen reagiert sie wie ein Aldehyd, indem sie nämlich leicht mit Hydroxylamin zum Oxim kondensiert.

Demnach ist die oben erwähnte inneremolekulare Kondensation von Formyl-*N*-methyl-phenyläthylamin zum Dihydro-isochinoliniumsalz und darauffolgende Hydrolyse nichts anderes als die Umkettung der mit dem Stickstoff verknüpften Formylgruppe an den Benzolkern.

Wenn sich eine derartige Kondensation zwischenmolekular erzielen lässt, so ist wohl durch Hydrolyse des Kondensationsprodukts Aldehyd zu gewinnen. In der Tat ist uns die Synthese einiger aromatischer Aldehyde nach dem obigen Prinzip gelungen. Wir konnten aus Anisol und Formylpiperidin Anisaldehyd, aus Veratrol und Formylpiperidin Veratrimaldehyd und aus Resorcin-dimethyläther und Formyldiäthylamin Resorectaldehyd-dimethyläther darstellen. Der Reaktionsmechanismus lässt sich wohl durch folgende Reaktionsreihe wiedergeben.



Als Kondensationsmittel kann man ausser Phosphoroxychlorid auch Phosphortrichlorid benutzen.

Eine ganz ähnliche Synthese aromatischer Aldehyde mittels Formylanilin wurde schon von Dimroth und Zoepritz⁽²⁾ beschrieben. Diese Synthese lässt sich aber nur bei Phenolen, die leicht am Kern substituierbar sind, wie Resorcin oder Pyrogallol anwenden, nicht aber bei Phenol-

äthern. Unsere Methode ist dagegen für Phenoläther geeignet, aber nicht für Phenole.

Beschreibung der Versuche.

Anisaldehyd aus Anisol und Formylpiperidin. 10 g. Formylpiperidin und 20 g. Anisol wurden in einem Rundkolben zusammengegossen und zu dem Gemisch unter Eiskühlung 10 g. Phosphoroxychlorid langsam hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei sich die Masse intensiv gelb färbte. Nachdem sie abgekühlt worden war, wurde eine grössere Menge Petroläther zugefügt um das überschüssige Anisol aufzunehmen. Das am Boden des Kolbens ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde von dem Petroläther getrennt und langsam mit eiskaltem Wasser versetzt. Die Hydrolyse fand sofort statt und die Ausscheidung von Anisaldehyd machte sich durch dessen Geruch bemerkbar. Der Aldehyd wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde unter vermindertem Druck destilliert. Die Fraktion, die bei 130–140°/35 mm. überging, erweist sich als Anisaldehyd. Ausbeute 3.5 g. (21% der Theorie).

Das Kondensationsprodukt mit Dimethylbarbitursäure schmolz bei 147–148° (Nach Akabori⁽³⁾ schmilzt Anisal-dimethylbarbitursäure bei 147–148°). (Gef.: N, 10.23. Ber. für $C_{14}H_{11}N_2O_4$: N, 10.21%).

Veratrumaldehyd aus Veratrol und Formylpiperidin. 15 g. Veratrol, 8 g. Formylpiperidin und 13 g. Phosphoroxychlorid wurden unter Eiskühlung vermischt, bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen und dann 8 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das so gewonnene Kondensationsprodukt wurde mit eiskaltem Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumbisulfit-Lösung geschüttelt um den Aldehyd in die wässrige Schicht überzuführen. Letztere wurde mit Natriumcarbonat versetzt und wieder mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde dann mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Die bei 171–173°/21 mm. übergegangene Fraktion wurde aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 45°. Ausbeute 5.0 g. (33% der Theorie).

Zur Identifizierung wurde Veratrumaldehyd-semicarbazone dargestellt, das bei 179.5° schmolz. (Gef.: N, 18.94. Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_5$: N, 18.84%).

Resorcytaldehyd-dimethyläther aus Resorcin-dimethyläther und Formyldiäthylamin. Das Gemisch von 15 g. Resorcin-dimethyläther und 8 g. Formyldiäthylamin wurde unter Eiskühlung mit 12 g. Phosphortrichlorid versetzt, bei Zimmertemperatur über Nacht stehen gelassen und dann auf dem Wasserbad 8 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde genau so wie bei der Synthese von Veratrumaldehyd weiter verarbeitet. Das aus 95%igem Alkohol umkristallisierte Produkt schmolz bei 71°. Ausbeute 7 g. (40% der Theorie).

Das Oxim aus dem nach oben synthetisierten Resorcytaldehyd-dimethyläther-schmolz bei 103–104°. (Gef.: N, 7.44. Ber. für $C_6H_{11}NO_3$: N, 7.74%).

*Chemisches Institut der kaiserlichen
Universität zu Osaka.*