

152. Otto Dimroth und Rudolf Zoepfritz:  
Ueber eine neue Synthese aromatischer Oxyaldehyde.

(Eingegangen am 24. Februar 1902.)

Im Folgenden möchten wir kurz über eine neue Synthese aromatischer Oxyaldehyde berichten, welche als gute Darstellungsmethode für manche Körper dieser Klasse in Betracht kommen wird.

Es sind diese zwar durch die elegante Gattermann'sche Synthese<sup>1)</sup> leicht zugänglich gemacht worden, doch wird immerhin beim Arbeiten in grösserem Maassstabe das Hantiren mit wasserfreier Blausäure als etwas lästig empfunden werden.

Es sollte versucht werden, ob das Verfahren des Patentes 41751 der Farbwerke Höchst<sup>2)</sup> verallgemeinert werden könnte. Nach diesen entstehen aus Benzanilid und substituirten Benzaniliden in Wechselwirkung mit tertiären aromatischen Aminen unter der Einwirkung von Phosphoroxychlorid Anile aromatischer Amido-ketone, aus welchen durch Spaltung mit Säuren die Ketone selbst leicht hergestellt werden können.

Es bildet sich dabei zunächst Benzanilidimidchlorid,  $C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot C_6H_5$ , welches dann beispielsweise mit Dimethylanilin<sup>1)</sup> reagirt unter Abspaltung von Salzsäure und unter Bildung des Phenylimins des *p*-Dimethylamidobenzophenons:  $C_6H_5 \cdot CCl:N \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + HCl$ .

In analoger Weise konnten aus Formanilid die Anile substituirter aromatischer Aldehyde gebildet werden. Zwischenproduct wäre dann in diesem Falle das an sich wohl nicht beständige Formanilidimidchlorid,  $\overset{H}{Cl} > C:N \cdot C_6H_5$ , das auch aufgefasst werden kann als das Salzsäureadditionsproduct des Phenylisonitrils, und ganz dem Salzsäureadditionsproduct der Blausäure,  $\overset{H}{Cl} > C:NH$ , entspricht, dem Zwischenproduct der Gattermann'schen Aldehydsynthesen.

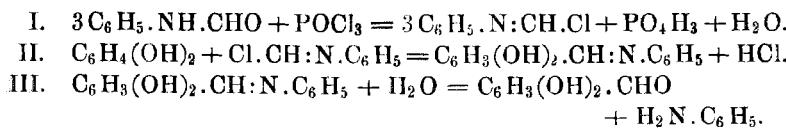
Es hat sich nun gezeigt, dass die Reaction thatssächlich in diesem Sinne verläuft, allerdings nicht zwischen Formanilid und tertiären, aromatischen Aminen, wohl aber mit mehrwerthigen Phenolen, von denen bis jetzt Resorcin und Pyrogallol zur Untersuchung herangezogen wurden.

Es bilden sich dabei in glatter Weise die Anile des schon bekannten Resorcyl- und Pyrogallol-Aldehyds, welche durch Erwärmen mit verdünntem Alkali gespalten werden können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1765 [1898]; 32, 278 [1899].

<sup>2)</sup> Friedländer, I, 44; II, 23.

Nachfolgend seien die Gleichungen für die Synthese des Resorcyaldehyds gegeben.



Beim Aufarbeiten der Reactionsmasse erhält man nun nicht die Anile als solche, sondern, da Wasser und Salzsäure zugegen sind, als salzaure Salze der Hydrate<sup>1)</sup>; also beispielsweise nicht das Anil des Resorcyaldehyds, sondern vielmehr das Resorcyaldehyd-Anilinchlorhydrat,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , HCl.

Die Anilinverbindungen des Resorcyaldehyds und Pyrogallolaldehyds sind ausgezeichnet durch eine ganz bemerkswerte Beständigkeit; es gelingt nicht, sie durch Säuren in glatter Weise zu spalten, wohl aber werden sie, wie schon erwähnt, durch Alkalien leicht zerlegt.

#### Experimentelles.

##### Condensation von Formanilid mit Resorcin.

22 g Resorcin und 24.2 g Formanilid (molekulare Mengen) werden in absolutem Aether gelöst und mit 10.2 g Phosphoroxychlorid ( $\frac{1}{3}$  Mol.) vermischt. Nach kurzer Zeit tritt unter leichter Erwärmung Reaction ein, wobei sich die Lösung intensiv gelb färbt. Man lässt vor Feuchtigkeit geschützt noch etwa 12 Stunden stehen. Es hat sich dann eine gelbe, öldurchtränkte Krystallmasse abgeschieden, aus der man das reine Resorcyaldehyd-Anilin-chlorhydrat zweckmäßig in der Weise isolirt, dass man in viel heissem Alkohol löst und dann mit Kochsalzlösung versetzt, die soweit verdünnt ist, dass Alkohol aus ihr kein Chlornatrium abscheidet.

Nach längerem Stehen krystallisiert das salzaure Salz des Condensationsproductes in kleinen, gelben Nadelchen aus. Zur vollständigen Reinigung krystallisiert man am besten aus warmer, verdünnter Salzsäure um, aus der man die Verbindung in rhombischen Prismen erhält.

Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt 32 g, das sind 60 pCt. der Theorie.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz hat die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , HCl.

0.2005 g Sbst.: 0.4268 g  $\text{CO}_2$ , 0.0914 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2348 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 737 mm). — 0.1533 g Sbst.: 0.0832 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NCl}$ . Ber. C 58.3, H 5.2, N 5.2, Cl 13.2.  
Gef. » 58.1, » 5.0, » 5.0, » 13.4.

<sup>1)</sup> Vergl. die vorhergehende Mittheilung.

Es schmilzt bei 140—141° unter Zersetzung, löst sich leicht in Alkohol, wenig in kaltem Wasser; in Benzol, in Aether ist es unlöslich.

Mit verdünnter, etwa 5-prozentiger Salzsäure lässt es sich längere Zeit ohne wesentliche Zersetzung kochen. In verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung in der Kälte ohne Zersetzung mit dunkelgelber Farbe; beim Erhitzen tritt rasch Spaltung ein in Resorcyaldehyd und Anilin. Aus 10 g Condensationsproduct wurden 4.5 g Aldehyd und 4.1 g salzsaures Anilin erhalten. Berechnet sind 5.1 g bzw. 4.8 g.

**Resorcyaldehyd-Anilin,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ .**

Trägt man das Chlorhydrat in auf 0° abgekühlte Natriumacetatlösung ein, so scheidet sich das freie Resorcyaldehyd-Anilin in gelben Kräställchen ab, die zur Analyse an der Luft bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert das Hydrat allmählich ein Molekül Wasser und geht dabei in die Anhydroverbindung, das Dioxybenzylidenanilin,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_5$  über, dessen Schmelzpunkt bei 125—126° liegt.

0.2937 g Sbst. verlieren nach 48 Stunden über Schwefelsäure 0.0236 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{13}O_3N$ . Ber.  $H_2O$  7.8. Gef.  $H_2O$  8.0.

Das Dioxybenzylidenanilin ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus Benzol lässt es sich gut umkristallisieren.

0.1328 g Sbst.: 0.3550 g  $CO_2$ , 0.0610 g  $H_2O$ . — 0.1084 g Sbst.: 0.2900 g  $CO_2$ , 0.0521 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{11}O_2N$ . Ber. C 73.2, H 5.2.  
Gef. » 73.1, 73.0, » 5.1, 5.3.

Löst man es in warmer, 18-prozentiger Salzsäure, so lagert es Wasser und Salzsäure an und wandelt sich wieder in Resorcyaldehyd-Anilin-chlorhydrat um.

#### Darstellung des Resorcyaldehyds.

Zu diesem Zweck ist die mit Verlusten verknüpfte Reindarstellung des salzsauren Resorcyaldehyd-Anilins nicht erforderlich. Man kocht vielmehr das rohe Condensationsgemenge, das noch die Phosphorsäure und Aether<sup>1)</sup> enthält, mit etwa 20 Theilen<sup>2)</sup> dreiprozentiger Natronlauge, bis durch den vorgelegten Kühler kein Anilin mehr übergeht, säuert mit Schwefelsäure an und gewinnt den Resorcyaldehyd durch

<sup>1)</sup> Man kann bei der Condensation den Aether auch ganz weglassen.

<sup>2)</sup> Vom Gewicht des Resoreins.

Ausäthern. Nach einmaliger Krystallisation aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle ist er rein, zeigt den Schmp. 134—135° und die Eigenschaften des bekannten Resorcylaldehyds<sup>1)</sup>. Die Ausbente beträgt nach diesem Verfahren 80 pCt. der theoretischen.

Die wässrige Lösung des Resorcylaldehyds reagirt momentan mit salzaurem Anilin unter Bildung des Resorcylaldehyd-Anilin-chlorhydrats.

#### Condensation von Formanilid mit Pyrogallol.

38 g Pyrogallol und 36.3 g Formanilid werden in absolut-ätherischer Lösung mit  $\frac{1}{3}$  Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid (15.3 g) condensirt.

Nach 12-stündigem Stehen ist eine krystallinische Masse abgeschieden, die abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von Kochsalzlösung umkristallisiert wird. Die Ausbente beträgt 70 pCt. der theoretischen.

Das Pyrogallolaldehyd-Anilin-Chlorhydrat,  $C_6H_2(OH)_3 \cdot CH \cdot (OH) \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot HCl$ , ist sehr leicht löslich in Alkohol; daraus mit verdünnter Kochsalzlösung gefällt, bildet es gelbe, kleine Prismen. Sehr gut lässt es sich aus warmer, verdünnter Salzsäure umkristallisiren. Es scheidet sich daraus langsam in nadelförmigen Krystallen aus, die einen sehr charakteristischen blauvioletten Oberflächenglanz besitzen. Die so gewonuenen Krystalle enthalten noch zwei Moleküle Krallwasser, die im Exsiccator abgegeben werden.

0.2348 g Sbst.: 0.0284 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_{14}O_4NCl + 2 H_2O$ . Ber.  $H_2O$  11.9. Gef.  $H_2O$  12.1.

Die vacuumtrockne Substanz gab folgende Analysenzahlen:

0.1171 g Sbst.: 0.2358 g  $CO_2$ , 0.0670 g  $H_2O$ . — 0.1675 g Sbst.: 0.3376 g  $CO_2$ , 0.0806 g  $H_2O$ . — 0.2300 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 737 mm). — 0.2060 g Sbst.: 0.1024 g  $AgCl$ .

$C_{13}H_{14}O_4NCl$ . Ber. C 55.0, H 4.9, N 4.9, Cl 12.5.  
Gef. » 54.6, 55.0, » 4.8, 5.2, » 5.1, » 12.3.

Das Salz schmilzt bei 233—234°.

Wird die Lösung in warmer, verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, so krystallisiert langsam im Laufe mehrerer Tage ein Platin-doppelsalz in tafelförmigen Blättchen von schönem, blau-violettem Oberflächenschimmer aus, dessen Schmelzpunkt bei 224—226° liegt.

0.0563 g Sbst.: 0.0120 g Pt.

$C_{26}H_{25}O_8N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 21.5. Gef. Pt 21.3.

<sup>1)</sup> Gattermann und Berchelmann, diese Berichte 31, 1768 [1898].

**Pyrogallolaldehyd-Anilin,  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .**

Die freie Base wird aus dem Chlorhydrat durch Eintragen in eiskalte Natriumacetatlösung erhalten. Nach einigen Minuten tritt Farbenumschlag ein; das roth gefärbte Hydrat scheidet sich in kleinen Prismen ab, die an der Luft bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 179—180°. Die Analyse wurde so ausgeführt, dass der Gewichtsverlust beim Trocknen im Exsiccator bestimmt wurde und die restirende Anhydroverbindung zur Verbrennung gelangt.

0.5685 g Sbst.: 0.0432 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  7.3. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  7.6.

Das 1.2.3-Trioxylbenzyliden-Anilin, welches bei 194—195° schmilzt, gab folgende Zahlen:

0.1678 g Sbst.: 0.4172 g  $\text{CO}_2$ , 0.0772 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 68.1, H 4.8.  
Gef. ≈ 67.8, » 5.0.

Diese Anhydroverbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol. Sie krystallisiert aus Benzol in kleinen rothen Prismen.

**Spaltung des Pyrogallolaldehyd-Anilins.**

Gegen Säuren ist das Chlorhydrat dieser Verbindung ebenso beständig wie das Condensationsproduct des Resorcytaldehyds; durch Alkalien lässt es sich leicht spalten. In der Kälte löst es sich in verdünnter Natronlauge ohne Zersetzung (Salzsäure fällt es wieder unzersetzt aus); beim Erwärmen wird bald Anilin in Freiheit gesetzt. Man operiert, um Oxydation zu vermeiden, im Wasserstoffstrom, äthert nach dem Ansäuern aus und reinigt den Aldehyd über die Bisulfatverbindung. Die Eigenschaften stimmen mit den Angaben von Gattermann und Berchelmann<sup>1)</sup> überein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1769 [1898].