

218. Adolf Sonn und Ernst Müller: Über eine neue Methode zur Umwandlung von Carbonsäuren in Aldehyde.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 15. September 1919.)

Vor einiger Zeit hat Karl W. Rosenmund¹⁾ eine neue Methode zur Darstellung von Aldehyden mitgeteilt. Sie beruht auf der katalytischen Reduktion von Säurechloriden. Dieses Verfahren ist von allgemeinerer Anwendbarkeit als die zahlreichen vorher²⁾ bekannten Bildungsweisen, die von den Säuren oder ihren einfachen Derivaten (Anhydriden, Lactonen, Amiden, Chloriden) direkt ausgehen.

Ganz gute Ergebnisse hat man auch bei der Überführung von Säuren in Aldehyde auf indirektem Wege erhalten; nur ist das Anwendungsbereich dieser Methoden meist beschränkt. Es hat F. Henle³⁾ die aus Nitrilen leicht darzustellenden salzsauren Imido-Äther durch Natrium-amalgam mit befriedigenden Ausbeuten zu Aldehyden reduziert. Merling⁴⁾ führt durch Behandlung mit Natrium und Alkohol die aus Säuren nach bekannten Methoden erhaltenen Amidine in Methyldiamin-Basen über, die beim Erhitzen mit Säuren in Amine und die entsprechenden Aldehyde zerfallen. Dieses Verfahren eignet sich vornehmlich zur Umwandlung von hydroaromatischen Säuren in Aldehyde, gibt aber mit Säuren der aromatischen und besonders der aliphatischen Reihe nur recht mäßige Ausbeuten.

Zur Darstellung des Trimethyläther-gallusaldehyds verwandelt man nach Mauthner⁵⁾ die Säure über das Säurechlorid nach Claisen (mittels wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von Pyridin) zunächst in das Säurecyanid. Die daraus durch Verseifen erhaltene Trimethoxyphenyl-glyoxylsäure geht beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd in das Anil des Trimethyläther-gallusaldehyds über, und dieses liefert bei der hydrolytischen Spaltung leicht den Aldehyd.

¹⁾ B. 51, 585 [1918].

²⁾ Lit. vergl. Rosenmund, a. a. O.

³⁾ B. 35, 3039 [1902]; B. 38, 1362 [1905].

⁴⁾ B. 41, 2064 [1908].

⁵⁾ B. 41, 920 [1908].

Staudinger¹⁾ versuchte schließlich, in Imidchloriden das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, indem er sie mit Magnesium in die entsprechenden Grignardschen Verbindungen überführte und diese dann mit Wasser zersetzte. Wegen der Unbeständigkeit der meisten aliphatischen Schiffischen Basen ist die Reaktion nur von beschränkter Bedeutung; ziemlich glatt durchführen ließ sie sich bis jetzt auch nur beim Benzanilid-imidchlorid.

Wir fanden nun, daß der Austausch des Chlors gegen Wasserstoff in den Imidchloriden sich sehr leicht durch Zinnchlorür in ätherischer Lösung bewirken läßt. Zinnchlorür ist nur wenig in Äther löslich, löst sich aber sehr leicht beim Einleiten von Salzsäuregas; dabei ist nach Dimroth²⁾ auf 1 Mol. Zinnchlorür etwa 1 Mol. Salzsäure erforderlich. Gibt man nun die ätherische Zinnchlorürlösung zu einer Lösung des Imidchlorids in Äther, so bilden sich zunächst zwei Schichten, von denen die untere, dickflüssiger und stärker gefärbt, bald krystallinisch fest wird. Die gelben bis orangegelben Krystalle sind aller Wahrscheinlichkeit nach die Zinndoppelsalze der Schiffischen Basen; beim Benzanilid-imidchlorid würden sie demnach der Formel: $(C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_5)(HCl, SnCl_2)$ entsprechen. Die Zinndoppelsalze lassen sich durch Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht in die entsprechenden Aldehyde und Anilinsalze spalten. Manchmal gelingt die Zerlegung und die Gewinnung der Aldehyde schon durch Behandlung mit Wasserdampf, wobei die Aldehyde dann auch von diesem mitgeführt werden können.

Vor Ausbruch des Krieges hatten wir unsere Methode auf einige aromatische Säuren angewandt (Benzoe-, Zimt-, *p*-Oxy-benzoe- und Trimethyläther-gallussäure) und durchweg sehr gute Ergebnisse erhalten. Wir würden sie vielfach dem Rosenmundschen Verfahren³⁾, das sonst kürzer ist, vorziehen, abgesehen davon, daß die Reduktion nach Rosenmund bei der Zimtsäure und anderen Säuren, die außer der Säurechloridgruppe noch leicht reduzierbare Gruppen enthalten, vielleicht ganz versagt.

Wir haben jetzt versucht, nach unserer Methode auch aliphatische Säuren in Aldehyde überzuführen. Das ist uns bis jetzt nicht gelungen. Es trat bei unseren Versuchen der Umstand störend ein, daß das jetzt im Handel zu erhaltende Zinnchlorür sich bei der Bereitung der ätherischen Lösung nicht so glatt löste. Beim Einleiten des Salzsäure-Gases ballte sich das Zinnchlorür zunächst zusammen; nach längerer Zeit entstand dann klare Lösung unter Bildung zweier Schichten, die erst beim weiteren Einleiten wieder verschwanden. Diese Lösung enthielt viel überschüssige Salzsäure und rauchte sehr

¹⁾ B. 41, 2217 [1908].

²⁾ B. 40, 2377 [1907].

³⁾ a. a. O.

stark an der Luft. Sie zeigte sich zur Reduktion empfindlicher Imidchloride unbrauchbar. So konnte zwar mit dieser Lösung aus Benzanilid-imidchlorid glatt Benzaldehyd gewonnen werden, doch schon das Zinndoppelsalz des Trimethyläther-gallussäure-anilidimidchlorids bildete beim Erwärmen mit Schwefelsäure das Anilid zurück; es war demnach ein Austausch des Chlors gegen Wasserstoff noch nicht erfolgt, und das Zinndoppelsalz war wohl ein Anlagerungsprodukt von Zinnchlorür an unverändertes Imidchlorid.

Es muß die weitere Ausarbeitung unserer Methode verschoben werden, bis wieder reinstes Zinnchlorür im Handel zu haben ist. Es soll dann auch versucht werden, den Grund für das verschiedene Verhalten der Zinnchlorür-Proben aufzufinden.

Benzaldehyd aus Benzoesäure.

Reines Zinnchlorür wird mehrere Tage im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt. 70 g (4 Mol.) vollkommen trocknes, fein zerriebenes Zinnchlorür übergießt man mit 350 ccm wasserfreiem Äther und leitet so lange trocknen Chlorwasserstoff ein, bis das Salz gerade in Lösung gegangen ist. Zu dieser Lösung fügt man 25 g (1 Mol.) frisch dargestelltes Benzanilid-imidchlorid in 200 ccm trockenem Äther und schüttelt um. Nach einigen Minuten teilt sich das Reaktionsgemisch in zwei klare Schichten, eine hellgelbe oben und eine dickflüssige, dunkelgelbe unten. Aus der unteren Schicht scheiden sich nach weiterem Schütteln gelbe Krystalle des Zinndoppelsalzes aus, die sich rasch vermehren, so daß die Schicht bald krystallinisch fest wird. Nach zweistündigem Stehen saugt man ab und wäscht mit trockenem Äther nach. Die Ausbeute betrug 46 g.

Das Zinndoppelsalz bildet ein leuchtend zitronengelb gefärbtes Krystallmehl. Es löst sich leicht in heißem Alkohol unter Zersetzung. In Äther und kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich. Heißes Wasser zersetzt das Salz leicht, wobei ein starker Geruch nach Benzaldehyd auftritt.

Für die Analyse wurde das Zinndoppelsalz mehrmals mit trockenem Äther verrieben und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

0.1775 g Sbst.: 5.6 ccm N (über 33-proz. KOH; 15°. 764 mm). — 0.1902 g Sbst.: 0.1955 g AgCl. — 0.5495 g Sbst.: 0.2009 g SnO₂.

C₁₃H₁₂NCl₃Sn (407.49). Ber. N 3.44, Cl 26.11, Sn 29.20.

Gef. » 3.7, » 25.43, » 28.81.

Das Zinndoppelsalz schmilzt bei 165° (unkorr.) zu einer schaumigen Masse zusammen, die sich erst beim weiteren Erhitzen über 200° unter Blasenwerfen in eine rotbraune Flüssigkeit verwandelt.

Zur Spaltung des Zinndoppelsalzes wurden 40 g in einem Rundkolben mit 50 ccm verdünnter Salzsäure versetzt. Der Wasserdampf-Destillation unterworfen, wurde das Salz durch den heißen Wasserdampf spielend leicht zersetzt, und der Benzaldehyd ging mit den Wasserdämpfen über. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. war alles Öl übergetrieben. Es wurde in Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des Äthers destilliert; wir erhielten 10.5 g reinen Benzaldehyd vom Sdp. 179°.

In dem Wasserdampf-Destillationskolben blieb eine klare Lösung zurück. Sie wurde mit Alkali übersättigt. Durch Wasserdampf-Destillation und Ausäthern des Destillats ließen sich 9.2 g Anilin (Sdp. 182°) gewinnen.

Die Ausbeute an Benzaldehyd aus Benzoessäure war demnach so gut wie quantitativ. Wiederholte Versuche, bei denen weniger Zinnchlorür angewandt wurde, ergaben gleich günstige Ergebnisse.

Zimtaldehyd aus Zimtsäure.

In einem trocknen Fraktionierkolben werden 10 g (1 Mol.) fein zerriebenes, über Phosphorpentoxyd getrocknetes Zimtanilid in 150 ccm trockenem Toluol suspendiert, 10 g (1 Mol.) schnell gepulvertes Phosphorpentachlorid hinzugefügt und durch Schütteln vermischt. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade. Unter starker Entwicklung von Salzsäuregas tritt bald klare Lösung ein. Nach beendeter Reaktion wird aus einem Wasserbad von 50—60° das Lösungsmittel und das entstandene Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert. Der Kolbeninhalt erstarrt beim Erkalten zu einer glasklaren, rötlich gefärbten, zähen Masse, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Das Imidchlorid ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Zu einer Lösung von 15 g (1 Mol.) des Imidchlorids in 100 ccm trockenem Äther gibt man eine frisch bereitete ätherische Zinnchlorür-Chlorwasserstoff-Lösung. (35 g Zinnchlorür in 175 ccm Äther; 3 Mol.). Als bald bilden sich zwei Schichten, eine gelbe oben und eine hellbraune, dickflüssige unten; aus letzterer scheiden sich beim Schütteln hellbraune, feine Krystalle aus. Nach mehrstündigem Stehen ist das Zinndoppelsalz vollständig ausgefallen und die Schichten sind verschwunden.

Der Kolbeninhalt wird nun der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. Nachdem der Äther übergegangen ist, zeigen sich im Kühlrohr Öltröpfchen, die sich in der Vorlage zu einem gelben, nach Zimtaldehyd riechenden Öl vereinigen. Nach 2—3 Stdn. nimmt seine Menge nicht mehr zu. Es wird in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers schüttelt man das zurückbleibende hellgelbe

Öl mit dem doppelten Volumen einer gesättigten Bisulfidlösung durch, wobei sehr rasch ein weißer Krystallbrei entsteht. Nach zweistündigem Stehen wird das Additionsprodukt abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure setzt man den Aldehyd wieder in Freiheit. Man nimmt ihn in Äther auf und trocknet mit frisch geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Verdunsten des Äthers wird das Öl unter vermindertem Druck destilliert; der Aldehyd geht bei 120—121° und 12 mm Druck konstant über. Die Ausbeute betrug 92 % der Theorie.

Zur weiteren Identifizierung wurde der Aldehyd mit Anilin (1½ Mol.) erwärmt. Das entstandene Anil wurde nach dem Erkalten aus Alkohol umkrystallisiert; es hatte die von Döbner und v. Miller¹⁾ für Zimtaldehydanilid angegebenen Eigenschaften. Schmp. 109°.

p-Oxy-benzaldehyd aus *O*-Carbäthoxy-*p*-oxybenzoesäure.

Carbäthoxy-*p*-oxybenzoesäure wurde nach der Vorschrift von E. Fischer und daraus das Säurechlorid in üblicher Weise mittels Phosphorpentachlorids erhalten.

Carbäthoxy-*p*-oxybenzanilid, $C_6H_5OOC.O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$.

Zu einer Lösung von 40 g (4 Mol.) Anilin in 150 ccm Äther gibt man allmählich 25 g (1 Mol.) Carbäthoxy-*p*-oxybenzoylchlorid in 150 ccm trockenem Äther. Die abgeschiedene Krystallmasse wird nach einigen Stunden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Zur Entfernung des Anilin-chlorhydrats verreibt man dann mehrmals mit ganz verdünnter Salzsäure, saugt wieder ab und wäscht zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser und schließlich mit kaltem Wasser aus. Zur weiteren Reinigung wird aus der 5—6-fachen Menge heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim langsamen Erkalten scheiden sich farblose, lange, zugespitzte, oft zentrisch verwachsene Nadeln ab. Die Ausbeute betrug 33 g.

0.1606 g Sbat. (i. V. bei 100° über P_2O_5 getr.): 7.1 ccm N (über 33-proz KOH; 18°. 753 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$ (285.13). Ber. N 4.91. Gef. N 5.14.

Das Anilid schmilzt bei 182° (unkorr.). Es ist in heißem Alkohol, Eisessig und Essigester ziemlich leicht löslich, fast unlöslich in Äther und Wasser.

Carbäthoxy-*p*-oxybenzanilid-imidchlorid,

$C_6H_5OOC.O.C_6H_4.CCl:N.C_6H_5$.

15 g (1 Mol.) scharf getrocknetes und fein zerriebenes Anilid suspendiert man in 30 ccm trockenem Toluol, gibt dazu 11 g (1 Mol.)

¹⁾ B. 16, 1665 [1883].

²⁾ A. 372, 36 [1909].

rasch gepulvertes Phosphorpentachlorid und mischt gut durch Schütteln. Dann erhitzt man auf dem Wasserbade. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. ist die Reaktion beendet und eine klare, fast farblose Lösung entstanden. Toluol und Phosphoroxychlorid werden unter vermindertem Druck abdestilliert. Den Rückstand löst man in der fünffachen Menge heißen Ligroins; beim Erkalten scheiden sich farblose, spitze Nadeln aus. Sie schmelzen bei 84° zu einer farblosen Flüssigkeit. Das Imidchlorid ist wenig beständig; durch die Feuchtigkeit der Luft wird es in kurzer Zeit in das Anilid zurückverwandelt. In heißem Ligroin und Äther ist es leicht löslich.

Für die Analyse wurde das Imidchlorid auf Ton gepreßt und einige Zeit im Exsiccator aufbewahrt.

0.1495 g Sbst.: 0.0685 g AgCl.

$C_{16}H_{14}O_3NCl$ (303.58). Ber. Cl 11.68. Gef. Cl 11.33.

Umwandlung des Imidchlorids in *p*-Oxy-benzaldehyd.

Zu einer Lösung von 10 g Imidchlorid in 150 ccm trockenem Äther gibt man 3 Mol. ätherische Zinnchlorür-Chlorwasserstoff-Lösung (20 g Zinnchlorür in 100 ccm Äther).^x Es bilden sich zwei Schichten, und aus der unteren scheiden sich nach einigen Minuten schwach gelb gefärbte, feine Krystalle aus. Nach mehrstündigem Stehen ist die Reaktion beendet und die untere Schicht fest geworden.

10 g des Zinndoppelsalzes werden mit 75 ccm 20-proz. Schwefelsäure kurze Zeit erhitzt. Es scheiden sich bräunliche Flocken ab. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. 5 g dieses Produkts werden in 30 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz der berechneten Menge 33-proz. Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe sich klar in Wasser löst. Dann wird der Alkohol verdampft und der Rückstand in 50 ccm Wasser aufgenommen. Beim Ansäuern scheidet sich *p*-Oxybenzaldehyd aus. Durch mehrmaliges Ausäthern der Mutterlauge können noch kleinere Mengen erhalten werden. Nach wiederholtem Umlösen aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle wird der Aldehyd rein erhalten; er schmilzt bei $115-116^{\circ}$.

Trimethyläther-gallussäurealdehyd aus Trimethyläther-gallussäure.

Trimethyläther-gallussäurechlorid wurde nach der Vorschrift von W. H. Perkin jun. und C. Weizmann¹⁾ durch Erwärmen von 1 Mol. Trimethyläther-gallussäure, erhalten durch Methylierung der Gallussäure mittels Dimethylsulfats nach C. Graebe und E. Mertz²⁾,

¹⁾ Soc. 89, 1655 [1906].

²⁾ A. 340, 219 [1905].

und 1 Mol. Phosphorpentachlorid dargestellt. Das Chlorid wurde im Vakuum destilliert und aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 77—78°.

Trimethyläther-gallussäure-anilid, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO.NH.C}_6\text{H}_5$.

15 g (1 Mol.) Trimethyläther-gallussäurechlorid werden in 100 ccm trockenem Äther gelöst. Man gibt dazu allmählich eine Lösung von 12 g Anilin (2 Mol.) in 50 ccm Äther unter Kühlung mit Wasser. Nach einer Stunde wird die Reaktionsmasse abgesaugt und mit Äther gewaschen. Zur Entfernung des salzsauren Anilins verreibt man sie mit verdünnter Salzsäure, saugt dann ab und wäscht mehrmals mit stark verdünnter Salzsäure und schließlich mit Wasser nach. Zur völligen Reinigung wird aus der 5—6-fachen Menge heißen Alkohols umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 11 g.

Das Anilid stellt feine, flache, oft büschelförmig zusammenge wachsene, farblose Nadeln vor; sie schmelzen bei 141° zu einer farblosen Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in heißem Aceton, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, so gut wie unlöslich in Wasser und Äther.

0.1574 g Sbst. (i. V. bei 100° über P_2O_5 getr.): 0.3865 g CO_2 , 0.0824 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ (287.15). Ber. C 66.85, H 5.97.

Gef. » 66.97, » 5.86.

Trimethyläther-gallussäureanilid-imidechlorid,

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CCl:N.C}_6\text{H}_5$.

10 g (1 Mol.) Trimethyläther-gallussäureanilid und 7.5 g (1 Mol.) Phosphorpentachlorid werden in einem Fraktionierkolben durch Schütteln gut vermischt. Bei gewöhnlicher Temperatur ballt sich das Reaktionsgemisch nur zusammen, und auch beim Erwärmen auf dem Wasserbade bis 50° ist die Einwirkung nur gering; erst bei 80° entwickelt sich ein starker Strom Salzsäuregas, und bevor noch das Wasserbad Siedetemperatur hat, ist die Reaktion beendet und klare Lösung eingetreten. Man destilliert unter vermindertem Druck. Nachdem das Phosphoroxychlorid abdestilliert ist, geht das Chlorid bei 222—223° und 13 mm Druck als farblose Flüssigkeit über; sie erstarrt in der Vorlage sofort zu derben Krystallen. Die Ausbeute betrug 10 g.

In heißem Äther und Ligroin ist das Chlorid ziemlich leicht löslich; es krystallisiert daraus beim langsamen Erkalten in farblosen, langen, zugespitzten Nadeln, die bei 106° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Durch die Feuchtigkeit der Luft wird das Imidechlorid rasch in das Anilid zurückverwandelt.

Für die Analyse wurde auf Ton gepreßt und im Exsiccator getrocknet.
 0.1980 g Subst.: 0.0898 g AgCl.

$C_{16}H_{16}O_2NCl$ (305.60). Ber. Cl 11.60. Gef. Cl 11.22.

Umwandlung des Imidchlorids in Trimethyläther-gallusaldehyd.

Zu einer Lösung von 9 g (1 Mol.) des Imidchlorids in 200 ccm trockenem Äther gibt man eine Lösung von 17 g Zinnchlorür in 85 ccm Äther (3 Mol.). Es bilden sich sogleich zwei Schichten. Aus der unteren, gelben, dickflüssigen Schicht scheiden sich beim Schütteln orangefarbene, feine Krystalle aus. Nach dem Stehen über Nacht wird abfiltriert und mit Äther gewaschen. Das Zinndoppelsalz bildet ein fein krystallinisches, orangegelb gefärbtes Krystallmehl. Die Ausbeute betrug 7 g. Es schmilzt bei 174—175° zu einer roten, klaren Flüssigkeit, nachdem es schon einige Grade vorher erweicht ist. Es ist in kaltem Alkohol, in heißem Äther, Benzol, Ligroin und Wasser so gut wie unlöslich. Von heißem Alkohol wird es leicht aufgenommen, ziemlich leicht auch von heißem Essigester.

5 g des Zinndoppelsalzes werden mit 100 ccm 20-proz. Schwefelsäure wenige Minuten zum Sieden erhitzt. Am Boden des Gefäßes sammelt sich ein gelb gefärbtes Öl an, das beim Erkalten fest und krystallinisch wird; aus der überstehenden klaren Lösung scheiden sich glänzende, farblose Krystallblättchen aus. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt, mit Wasser mehrmals gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Zur völligen Reinigung wird aus heißem Ligroin umgelöst, woraus der Körper beim Erkalten in schönen, glänzenden Krystallblättchen ausfällt. Die Ausbeute betrug 2 g. Aus der wäßrigen Mutterlauge lassen sich durch Ausäthern noch geringe Mengen (0.2 g) von weniger reinem Aldehyd gewinnen.

Die Krystalle wiesen alle die von Mauthner¹⁾ angegebenen Eigenschaften auf; sie schmolzen bei 74—75°.

¹⁾ B. 41, 920 [1908].