

Über den 3, 5-Dichlor-benzaldehyd

Von

FRITZ ASINGER und GUNTHER LOCK

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule
in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Mai 1933)

Zur Herstellung dieses bisher unbekannten Aldehydes wurde vom 3, 5-Dichlortoluol ausgegangen, welches durch Chlorierung in der Seitenkette in das entsprechende Benzalchlorid übergeführt wurde, das durch Verseifen mit Schwefelsäure den 3, 5-Dichlor-benzaldehyd ergab. Die Darstellung des 3, 5-Dichlortoluols wurde vom *o*-Toluidin bzw. *o*-Azettoluid aus bewerkstelligt, welches letzteres durch Chlorieren in das 3, 5-Dichlor-2-azettoluid übergeführt wurde. Die direkte Chlorierung von Azet-*o*-toluid mit gasförmigem Chlor wurde nach einer Angabe von BURES und Mitarbeitern¹ durchgeführt. Nach unseren Versuchen verläuft sie glatt und in guten Ausbeuten. Durch Verseifen des Dichlor-azettoluides und Eliminierung der Aminogruppe aus dem entstandenen Dichlortoluidin wurde 3, 5-Dichlortoluol erhalten. CLAUS und STAPELBERG² führten die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, ORTON und CHATTAWAY³ mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr durch, ohne Ausbeuten anzugeben. Wir zogen es vor, die Verseifung mit verd. Schwefelsäure durchzuführen, welche gute Ausbeuten liefert, lästiges Stoßen vermeidet und Arbeiten im offenen Gefäß gestattet. Die Eliminierung der Aminogruppe geht leicht und in guter Ausbeute nach der allgemein gebräuchlichen Methode durch Verkochen des Diazoniumproduktes in Äthanol vor sich. Auch die Chlorierung in der Seitenkette des 3, 5-Dichlortoluols bietet keine Schwierigkeiten. Die Verseifung des 3, 5-Dichlor-benzalchlorides mit konz. Schwefelsäure oder Oleum von 5–8% SO_3 ⁴ liefert bei Zimmertemperatur die besten Ergebnisse. Ein Versuch, 3, 5-Dichlor-benzalchlorid im Rührautoklaven mit Wasser bei Gegenwart von überschüssigem Kalziumhydroxyd als säurebindendes Mittel

¹ Chemicke listy 27, 1927, S. 108; Chem. Centr. 1927, II, S. 1345.

² Liebigs Ann. 274, 1893, S. 292.

³ Journ. Chem. Soc. London 77, 1892, S. 79.

⁴ ERDMANN und SCHWECHTEN, Liebigs Ann. 272, 1892, S. 144.

bei 200° zu verseifen, ergab das überraschende Ergebnis einer quantitativen Disproportionierung des entstandenen Aldehydes zu dem entsprechenden Benzylalkohol bzw. der Karbonsäure. Mit der näheren Untersuchung dieser Tatsache werden wir uns demnächst beschäftigen.

Beschreibung der Versuche.

3, 5-Dichlortoluol: 100 g *o*-Azettoluid wurden in 300 cm³ Eisessig gelöst und in diese Lösung ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Das Reaktionsgemisch erhitzt sich bis auf zirka 90°, dann beginnt die Temperatur wieder abzusinken. Als zirka 65–60° erreicht waren, wurde die Chlorierung unterbrochen (Dauer: 1 bis 1½ Stunden). Durch Evakuieren wurde vom Chlor und Chlorwasserstoff größtenteils befreit und durch Eingießen in Wasser ausgefällt. Die ausgeschiedenen farblosen Kristalle vom Schmelzpunkt 175°, können nach Auswaschen mit heißem Wasser sofort verseift werden (Ausbeute an 3, 5-Dichlor-2-azettoluid: 85–90% d. Th.). Durch einmalige Kristallisation aus Äthanol zeigte das Produkt den Schmp. 185°.

218 g (1 Mol) des Rohproduktes vom Schmelzpunkt 175° wurden in 700 cm³ Alkohol gelöst, mit 200 cm³ Wasser und 200 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und 48 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols und Verdünnen mit Wasser wurde alkalisch gemacht (350 g NaOH) und das Amin durch Wasserdampfdestillation isoliert. Ausbeute: 80–85% d. Th. Durch Kristallisation aus verd. Alkohol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 57–59°.

59 g des rohen Dichlor-*o*-toluidins werden in 280 cm³ Äthanol gelöst, mit 120 cm³ Salzsäure ($d = 1.19$) versetzt und mit 23 g gepulvertem Natriumnitrit diazotiert und bei zirka 60° verkocht. Die Abtrennung des Halogenkohlenwasserstoffes erfolgt durch Wasserdampfdestillation und Ausäthern des mit Wasser verdünnten Destillates (Ausbeute: 80–85% d. Th.) vom Sdp.₇₅₀ 200° (korr.) und Schmp. 26°.

3, 5-Dichlor-benzaldehyd: In 160 g (1 Mol) 3, 5-Dichlortoluol wurde bei 180–190° (innen) Chlorgas eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 69 g betrug (Dauer: 10–12 Stunden). 50 g des Reaktionsproduktes wurden mit 200 g rauchender Schwefelsäure von zirka 8% SO₃ bei Zimmertemperatur während zirka 30 Stunden gerührt. Nach Eingießen in Eiswasser wurde der ausgefällte Aldehyd abfiltriert, in Äther gelöst und über die Bisulfitverbindung

gereinigt. Die Ausbeute beträgt 70—80% d. Th., neben 8—12% d. Th. 3,5-Dichlorbenzoesäure vom Schmp. 188°. Durch Kristallisation aus Petroläther oder verd. Methanol kann der Aldehyd völlig rein erhalten werden.

0.1783 g Substanz gaben 0.3532 g CO₂ und 0.0415 g H₂O

0.0588 g " " 0.0963 g AgCl (CARIUS).

C₇H₄OCl₂. Gef. C 54.03, H 2.6, Cl 40.51%.

Ber. C 54.22, H 2.32, Cl 40.54%.

3,5-Dichlor-benzaldehyd kristallisiert in farblosen Nadeln oder Blättchen, welche bei 65° schmelzen. Der Sdp. liegt bei 235 bis 240° (748 mm). Er ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer löslich in heißem Wasser und mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Oxydation: 0.5 g Aldehyd gaben, mit überschüssiger Permanganatlösung am Wasserbad behandelt, 0.4 g 3,5-Dichlorbenzoesäure vom Schmp. 188° (74% d. Th.).

Derivate des 3,5-Dichlorbenzaldehydes.

Natriumbisulfitverbindung: Die in feinen farblosen Nadelchen kristallisierende Bisulfitverbindung ist in Wasser äußerst leicht löslich und spaltet beim Erhitzen mit Wasser leicht Aldehyd ab.

0.2398 g Substanz gaben 0.0650 g Na₂SO₄.

C₇H₄OCl₂.SO₃HNa. Gef. Na 8.78%.

Ber. Na 8.24%.

Aldoxim: 1.7 g (0.01 Mol) Aldehyd werden mit 1.1 g Natriumkarbonat, 0.7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 cm³ Wasser versetzt. Hierauf verdünnt man mit Methanol zur völligen Lösung. Nach dem Abdunsten des Alkohols und Kristallisation aus Ligroin, Benzol-Petroläthergemischen oder verd. Essigsäure schmilzt das Oxim bei 112°.

0.1702 g Substanz gaben 10.55 cm³ bei 17° und 757.6 mm.

C₇H₅ONCl₂. Ber. N 7.37%.

Gef. N 7.28%.

Phenylhydrazon: 3.5 g (0.02 Mol) Aldehyd wurden in 25 cm³ Alkohol gelöst, mit 2.16 g Phenylhydrazin versetzt, aufgeköcht und der Alkohol abgedampft. Der Rückstand wurde aus Petroläther umkristallisiert, wobei schwach gelb gefärbte glänzende Kristallnadeln vom Schmp. 106.5° erhalten wurden.

0·1427 g Substanz gaben $12\cdot8\text{ cm}^3$ bei 19° und 758 mm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Gef. N $10\cdot45\%$.

Ber. N $10\cdot57\%$.

3,5-Dichlor-benzalchlorid: 17·6 g (0·1 Mol) Aldehyd wurden mit 20·8 g Phosphorpentachlorid versetzt, wobei unter Erwärmung Verflüssigung eintritt. Durch Eingießen in Eiswasser wurde das Rohprodukt in fester Form ausgeschieden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol und verd. Essigsäure wurden farblose Kristalle vom Schmp. $36\cdot5^\circ$ erhalten (Ausbeute: 18 g, d. s. 80% d. Th.), welche in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0·0811 g Substanz gaben 0·2013 g AgCl (CARIUS).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4$. Gef. Cl $61\cdot41\%$.

Ber. Cl $61\cdot7\%$.

Disproportionierung des 3,5-Dichlorbenz- aldehydes.

8·75 g ($\frac{1}{20}$ Mol) Aldehyd wurden während vier Stunden unter lebhaftem Rühren mit konzentrierter Kalilauge (50 g Kaliumhydroxyd und 50 g Wasser) am Wasserbad behandelt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde vom 3,5-Dichlorbenzylalkohol abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert (Ausbeute: 4 g, d. s. 90% d. Th.). Durch Kristallisation aus Benzol wurden farblose Kristalle vom Schmp. 82° erhalten. Ein Mischschmelzpunkt mit dem bei 80° schmelzenden 2,5-Dichlorbenzylalkohol zeigte starke Depression.

0·2126 g Substanz gaben 0·3680 g CO_2 und 0·0647 g H_2O

0·1440 g „ „ 0·2318 g AgCl (CARIUS).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{OCl}_2$. Gef. C $47\cdot21$, H $3\cdot40$, Cl $39\cdot82\%$.

Ber. C $47\cdot46$, H $3\cdot41$, Cl $40\cdot11\%$.

Durch Ansäuern des ausgeätherten Filtrates wurden 4·5 g 3,5-Dichlorbenzoesäure vom Schmp. 188° (korr.) (aus verd. Essigsäure oder durch Vakuumsublimation) erhalten, d. s. 90% d. Th.

3,5-Dichlor-benzylchlorid: 8·8 g 3,5-Dichlorbenzylalkohol wurden mit 9 g Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht und schließlich am Wasserbade erwärmt. Beim Verrühren mit Wasser wurde das ölige Reaktionsprodukt allmählich kristallin. Durch Kristallisation aus Methanol wurden 8·8 g farblose Kristalle vom Schmp. 36° erhalten, d. s. 91% d. Th. 3,5-Dichlor-benzylchlorid und 3,5-Dichlor-benzalchlorid haben den gleichen Schmp. 36° . Beim Zusammenbringen tritt sofort Verflüssigung ein.

0·1890 g Substanz gaben 0·4135 g AgCl (CARIUS).

$C_7H_5Cl_3$. Gef. Cl 54·12%.

Ber. Cl 54·42%.

3, 5 - Dichlorzimtsäure.

4 g Aldehyd wurden mit 2·5 g Natriumazetat und 1·9 g Essigsäureanhydrid 18 Stunden im Stickstoffstrom am Rückflußkühler erhitzt (Badtemperatur: 180—210°). Die übliche Aufarbeitung lieferte 3·9 g 3, 5-Dichlorzimtsäure, d. s. 76·4% d. Th.

0·1444 g Substanz gaben 0·2624 g CO_2 und 0·0362 g H_2O .

0·0939 g „ „ 0·1236 g AgCl (CARIUS).

$C_9H_6O_2Cl_2$. Gef. C 49·65, H 2·80, Cl 32·57%.

Ber. C 49·77, H 2·78, Cl 32·72%.

3, 5-Dichlorzimtsäure kristallisiert aus Benzol-Petroläthergemischen in feinen Nadeln, aus verd. Essigsäure in derben Spießen vom Schmp. 176° (korr.). Ein Mischschmelzpunkt mit der bei 188° schmelzenden 3, 5-Dichlorbenzoesäure liegt bei zirka 150°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform und Ligroin, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. Durch Oxydation der 3, 5-Dichlorzimtsäure (0·5 g) mit Kaliumpermanganat (1 g) in der Siedehitze (6 Stunden) wurden 0·39 g 3, 5-Dichlorbenzoesäure vom Schmp. 179° erhalten. Durch Vakuumsublimation und Kristallisation aus verd. Essigsäure konnte der Schmp. auf 186° gesteigert werden. Ein Mischschmelzpunkt mit 3, 5-Dichlorbenzoesäure vom Schmp. 188° lag bei 187°.

3, 5-Dichlor- α , β -dibrom-dihydro-zimtsäure: 2 g Dichlorzimtsäure in 100 cm^3 Chloroform wurden, mit 1·5 g Brom versetzt, einige Tage stehen gelassen. Nach dem Abdunsten des Chloroforms wird der Rückstand aus Eisessig und dann aus einem Benzol-Petroläthergemisch umkristallisiert und zeigte den Schmp. 209° (korr.).

0·0977 g Substanz gaben 0·1721 g (AgCl + AgBr) (CARIUS) und 0·1489 g AgCl (ROSE).

$C_9H_6O_2Cl_2Br_2$. Gef. Cl 18·76, Br 42·68%.

Ber. Cl 18·82, Br 42·42%.