

Eine neuartige Synthese von substituierten m-Hydroxybenzaldehyden

Vorläufige Mitteilung

Von

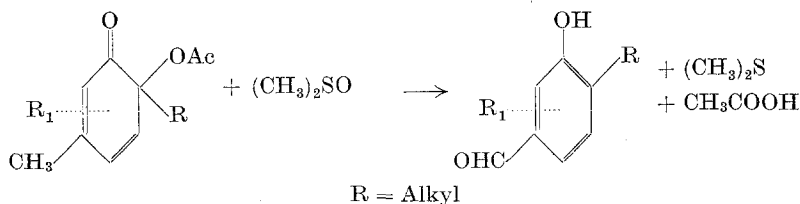
J. Leitich und F. Wessely

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 23. März 1962)

Im Verlaufe von Untersuchungen über nucleophile Additionen an 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat¹ stießen wir bei der Einwirkung von NaCN in Dimethylsulfoxyd (DMSO) auf ein überraschendes Ergebnis, das uns veranlaßte, das Verhalten von Chinolacetaten gegen DMSO genauer zu studieren.

Hiebei fand der eine von uns (J. L.), daß aus 5-methyl-substituierten o-Chinolacetaten einfach durch mehrstündiges Erwärmen auf 80° in DMSO, vorteilhaft in Gegenwart von suspendiertem NaHCO₃, m-Hydroxybenzaldehyde in Reinausbeuten um 50 % d. Th. erhältlich sind. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



und erfordert die Anwesenheit von katalyt. Mengen Luftsauerstoff. Da die benötigten o-Chinolacetate in einer Stufe durch Bleitetraacetat-Oxydation der entsprechenden 2-Alkyl-5-methyl-phenole erhalten werden²,

¹ W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilesek und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).

² E. Zbiral, F. Wessely und H. J. Sturm. Mh. Chem. **93**, 15 (1962); und vorhergehende Arbeiten.

bedeutet diese Methode eine leichte Zugänglichkeit sonst schwierig darstellbarer m-Hydroxybenzaldehyde. Als Nebenprodukte werden die den Aldehyden entsprechenden Benzylalkohole in Ausbeuten zwischen 10 und 15 % isoliert.

Nachstehend die bisher studierten Beispiele:

2,5-Dimethyl-o-chinolacetat (aus 2,5-Dimethylphenol ¹)	58,7% →	3-Hydroxy-4-methyl- benzaldehyd Schmp.: 73—74° (Lit. ³ : 73°)
2,3,5-Trimethyl-o-chinol- acetat (aus 2,3,5-Tri- methylphenol ⁴)	48,3% →	3-Hydroxy-4,5-dimethyl- benzaldehyd Schmp.: 100—101, 5°
2-Isopropyl-5-methyl-o- chinolacetat (aus Thymol ⁵)	46,5% →	3-Hydroxy-4-isopropyl- benzaldehyd Schmp.: 40—42, 5°

Analog gelingt die Darstellung von Ketonen:

2,4-Dimethyl-5-(β-phenyl- äthyl)-o-chinolacetat ⁶	31% →	2,4-Dimethyl-5-(phenyl- acetyl)-phenol Schmp.: 127,5—129°
---	----------	---

In 5-Stellung unsubstituierte o-Chinolacetate, wie das 2,3-, 2,4-, und 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat, geben die Reaktion nicht und werden aus DMSO unverändert zurückerhalten.

Gegenwärtig sind wir damit beschäftigt, die Methode auf ihre Eignung zur Synthese verschiedener Aldehyde und ihre Übertragbarkeit auf p-Chinolacetate zu überprüfen. Auch das Verhalten von Chinolacetaten gegenüber Aminoxyden, wie Trimethylaminoxyd und Pyridin-N-oxyd, und Fragen des Mechanismus sind Gegenstand laufender Untersuchungen. Eine ausführliche Darstellung wird dem Abschluß dieser Untersuchungen folgen.

³ N. V. Sidgwick und E. N. Allott, J. Chem. Soc. [London] **123**, 2820 (1923).

⁴ H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer und F. Wessely, Mh. Chem. **90**, 609 (1959).

⁵ F. Takacs und F. Wessely, unveröffentlichte Versuche.

⁶ O. Saiko und F. Wessely, unveröffentlichte Versuche.