KAISERLICHES PATENTAMT.

AUSGEGEBEN DEN 12. DEZEMBER 1898.

PATENTSCHRIFT

— № 101221 —

KLASSE 12: CHEMISCHE VERFAHREN UND APPARATE.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE,
ANCT. GILLIARD, P. MONNET & CARTIER IN LYON.

Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde durch direkte Oxydation der entsprechenden methylirten aromatischen Verbindungen.

Patentirt im Deutschen Reiche vom 23. September 1897 ab.

Um von Methylderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe zu den entsprechenden Aldehyden zu gelangen, hat man bis jetzt stets einen Umweg eingeschlagen. Direkte Oxydation ist zwar für Toluol von Etard (mit Chromylchlorid), von Renard (durch Elektrolyse), von Walter (durch Oxydation mit Luftsauerstoff) versucht worden, praktische Bedeutung hat aber keines dieser Verfahren erlangt.

Gewöhnlich führt man die Gruppe — CH_3 der Seitenkette in: — CH_2Cl oder — $CHCl_2$ über, um dann aus diesen Chlorirungsproducten auf bekannte Weise den Aldehyd darzustellen.

Abgesehen von den Kosten der Chlorirung hat aber dieses Verfahren den Nachtheil, dafs immer Chlor auch in den aromatischen Kern eintritt; die so entstehenden Nebenproducte sind meist schwer wieder zu entfernen. Beim Benzaldehyd fällt dieser Uebelstand weniger ins Gewicht, er tritt aber sehr hervor bei complicirteren Verbindungen; die Toluolaldehyde z. B. haben nur aus dem Grunde keine Verwendung gefunden, weil die verschiedenen beim Chloriren von Xylol entstehenden chlorirten Producte technisch kaum von einander zu trennen sind.

Durch direkte Oxydation der Methylgruppe aromatischer Verbindungen hat man in technisch wichtiger Menge stets nur Carbonsäuren erhalten.

Erfinderin hat nun gefunden, dafs die CH_3-Seitenkette mit Mangansuperoxyd in saurer Lösung leicht zur Aldehydgruppe oxydirt werden kann; Carbonsäurebildung wird fast ganz vermieden, wenn dafür gesorgt wird, dafs bei der Oxydation immer ein grofser Ueberschufs der CH_3-Verbindung gegenwärtig ist.

In dieser Weise können, wie sich gezeigt hat, zahlreiche aromatische Aldehyde verschiedenster Natur dargestellt werden. Das vorliegende Verfahren ist einer sehr allgemeinen Anwendung fähig. Selbstverständlich ist, dafs für jeden Fall die beste Ausführungsform gewählt werden mufs.

Die besten Resultate wurden mit regenerirtem Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhalten.

Die folgenden Beispiele mögen die Arbeitsweise erläutern. Unter den unten angegebenen Verhältnissen wurden die gröfsten Ausbeuten erhalten; die Bedingungen, besonders Concentration der Säure und Temperatur können jedoch in weiten Grenzen variirt werden.

Beispiel 1. Benzaldehyd.

In einem mit Rührwerk versehenen Apparat mischt man 300 kg Toluol mit 700 kg Schwefelsäure von 65 pCt. und fügt langsam unter starkem Umrühren 90 kg Mangansuperoxyd als feines Pulver zu. Die Temperatur wird bei

(2. Auflage, ausgegeben am 5. März 1900.)

ca. 40° gehalten. Nachdem sämmtlicher Braunstein zugesetzt ist, läfst man noch einige Zeit das Rührwerk in Gang, um die Reaction zu Ende zu führen. Man destillirt dann mit Wasserdampf das Gemisch von Benzaldehyd und Toluol ab; die Trennung erfolgt in bekannter Weise.

Beispiel 2. Toluylaldehyde (o, m, p).

Man behandelt die Xylole, wie in Beispiel 1 angegeben, bei einer Temperatur von ca. 25°; die Oxydation geht leichter vor sich als bei Toluol.

Für die Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd verläuft die Oxydation schwieriger.

o-Chlorbenzaldehyd kann nach Beispiel 1 leicht erhalten werden.

Patent-Anspruch:

Die Darstellung aromatischer Aldehyde durch direkte Oxydation der Methylgruppe der entsprechenden aromatischen Verbindungen mit Braunstein und Säuren, wobei das oxydirende Agens sich immer einem grofsen Ueberschufs von zu oxydirendem Product gegenüber befinden mufs.

BERLIN. GEDRUCKT IN DER REICHSDRUCKEREI.