

lose mit wenig Amalgampulver durchsetzte Suspension dekantierte man von der Metallkugel in eine Lösung von 10 mMol Benzophenon in 10 ccm absol. Äther, wobei eine Blaufärbung von mitentstandener Metallketyl zu beobachten war. Nach der Hydrolyse erhielt man 8.1 mMol (81% d.Th.) an Tritanol vom Schmp. 158–160°. In der wäßr. Phase wurden 8.9 mMol Alkali gefunden.

1 g Legierung wurde in Drahtform mit 1.2 g (2.5 mMol) Tetraphenylblei vom Schmp. 223–224° in 15 ccm absol. Äther 20 Stdn. geschüttelt und die entstandene Suspension<sup>6)</sup> in eine Lösung von 10 mMol Benzophenon in 10 ccm absol. Äther dekantiert. Ausb. an Tritanol vom Schmp. 158–160° 7.3 mMol (73% d.Th.).

2. Aus Chlorbenzol mit Natrium: 10 ccm einer 1 *n* Phenyl-lithium-Lösung (10 mMol) und 10 mMol Chlorbenzol wurden mit 1 g Natriumdraht 3 Stdn. geschüttelt. Die entstandene Suspension wurde mit 20 mMol Benzophenon umgesetzt und auf Tritanol aufgearbeitet. Ausb. 3.2 g vom Schmp. 156–158° (61% d.Th.).

3. Aus Phenyl-natrium in Benzol: 2.25 g (20 mMol) Chlorbenzol in 15 ccm absol. Benzol wurden mit 1.2 g Natriumstaub 25 Stdn. geschüttelt, das überstehende farblose Benzol wurde abdekantiert, der braunschwarze Rückstand mit 6.6 ccm einer äther. Phenyl-lithium-Lösung (6.6 mMol) versetzt und mit 90 ccm absol. Äther verdünnt. Nach 1stdg. Schütteln füllte man die klare, aber dunkelbraun gefärbte Lösung (100 ccm) in eine Vorratsbürette. 8 ccm davon verbrauchten nach der Hydrolyse 15.2 ccm einer 0.1 *n* HCl und weitere 8 ccm nach 10 min. Reaktion mit Butyljodid 9.8 ccm einer 0.1 *n* HCl.

Zu 3.8 mMol Benzophenon in 10 ccm absol. Äther fügte man 20 ccm der 0.19 mol. metallorganischen Lösung (3.8 mMol). Ausb. an Tritanol vom Schmp. 156–158° 2.5 mMol (65% d.Th.).

#### 47. Friedrich Weygand und Rötger Mitgau: Aromatische Aldehyde aus Kohlenwasserstoffen über die Carbonsäure-*N*-methylanilide. Aldehyde aus Carbonsäuren, VI. Mitteil.<sup>1)</sup>

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 21. Dezember 1954)

Aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Phenoläther werden mit Hilfe von Methyl-phenyl-carbaminsäure-chlorid und Aluminiumchlorid in aromatische Carbonsäure-*N*-methylanilide übergeführt, die unter früher angegebenen Bedingungen<sup>3,4)</sup> mit LiAlH<sub>4</sub> zu den Aldehyden reduzierbar sind. In Kohlenwasserstoffen mit zwei reaktionsfähigen *p*-Stellungen, wie Diphenyl, Fluoren und Diphenylenoxyd, können zwei Carbonsäure-*N*-methylanilid-Gruppen eingeführt werden. Dialdehyde sind daraus erhältlich. — Die Reduktion der aromatischen Carbonsäure-*N*-methylanilide mit LiAlH<sub>4</sub> im Überschuß führt zu den Oxyethyl-Verbindungen Ar-CH<sub>2</sub>OH.

Die Darstellung eines aromatischen *o*-Dialdehyds, des *o*-Phthalaldehyds, durch Reduktion eines Carbonsäure-Derivates mit Lithiumaluminiumhydrid gelang erstmals am *o*-Phthalsäure-bis-dimethylamid<sup>2)</sup>. Später zeigten wir, daß sich Carbonsäure-*N*-methylanilide in vielen Fällen zu Aldehyden in guten Ausbeuten auf die gleiche Weise reduzieren lassen<sup>3,4)</sup>. Aromatische, aliphati-

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: F. Weygand u. H. Linden, Z. Naturforsch. 9 b, 682 [1954].

<sup>2)</sup> F. Weygand u. D. Tietjen, Chem. Ber. 84, 625 [1951].

<sup>3)</sup> F. Weygand u. G. Eberhardt, Angew. Chem. 64, 458 [1952].

<sup>4)</sup> F. Weygand, G. Eberhardt, H. Linden, F. Schäfer u. I. Eigen, Angew. Chem. 65, 525 [1953].

sche und heterocyclische Mono-, Di- und Oxyaldehyde sind so erhältlich<sup>5)</sup>. Die erforderlichen *N*-Methylanilide wurden aus den Carbonsäuren auf verschiedenen Wegen gewonnen<sup>6)</sup>. Wir haben inzwischen die direkte Einführung der Carbonsäure-*N*-methylanilid-Gruppe in aromatische Verbindungen und ihre Reduktion zu Aldehyden untersucht:



Nach R. Leuckart<sup>6)</sup> setzt sich Phenylisocyanat mit Aluminiumchlorid und Benzol zu Benzoesäureanilid um. L. Gattermann<sup>7)</sup> griff diese Beobachtung auf, stellte aus Phosgen und Ammoniumchlorid bzw. Alkylamin-hydrochloriden Carbamidsäure-chloride und daraus mit Benzol und geeigneten Homologen aromatische Carbonsäure-amide bzw. -alkylamide her. Phenoläther reagieren besonders leicht, freie Phenole ergeben hingegen Carbamidsäureester. Beim Diphenyl gelang Gattermann nur Monosubstitution, obwohl das Molekül zwei reaktionsfähige *p*-Stellungen hat, und mit Diphenyl-carbamidsäure-chlorid konnte Lellmann<sup>8,9)</sup> beim *p*-Xylol keine Reaktion erreichen. Nur flüchtig stellte er einige Versuche mit Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid an.

Im Hinblick auf die Synthesen von aromatischen Carbonsäure-*N*-methylaniliden haben wir die Reaktion mit Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid eingehender untersucht. Zur Umsetzung mit Anisol wurde es mit 1 Mol. Aluminiumchlorid in überschüssigem Anisol als Lösungsmittel im Ölbad erhitzt. Bei 80–90° Badtemperatur setzte heftige Chlorwasserentwicklung ein, nach deren Beendigung noch auf 120° erhitzt wurde. Das entstandene *p*-Methoxy-benzoesäure-*N*-methylanilid wurde zum Vergleich aus *p*-Anissäure über das Säurechlorid hergestellt. Bemerkenswert ist, daß keine Entmethylierung eintritt, was verständlich ist, da Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid zunächst mit Aluminiumchlorid eine Molekülverbindung bildet. Eine solche ist auch im Reaktionsprodukt vor der Hydrolyse vorhanden. Steht jedoch eine Methoxy-Gruppe *ortho*-ständig zum eintretenden Carbonsäure-*N*-methylanilid-Rest, so findet Entmethylierung statt. So ergibt der Resorcin-dimethyläther das 2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure-*N*-methylanilid. Der Konstitutionsbeweis wurde über den daraus mit  $\text{LiAlH}_4$  in 70-proz. Ausbeute erhaltenen 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd geführt.

Phenol selbst bildet mit Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und Aluminiumchlorid nur den Ester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , der mit  $\text{LiAlH}_4$  zu Formaldehyd reduzierbar ist<sup>10)</sup>. Friessche Verschiebung tritt auch bei 150° nicht ein.

Toluol, *o*-, *m*- und *p*-Xylol ergaben die 4-Methyl-, 3,4-Dimethyl-, 2,4-Dimethyl- und 2,5-Dimethyl-benzoesäure-*N*-methylanilide. Obwohl, wie schon erwähnt wurde, *p*-Xylol nicht mit Diphenyl-carbamidsäure-chlorid reagiert, setzt es sich mit Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid unter den gewählten

<sup>5)</sup> Auch Aminoaldehyde lassen sich so darstellen, wie sich durch Reduktion von *o*-Amino-benzoesäure-*N*-methylanilid zu *o*-Amino-benzaldehyd ergab (s. Versuchsteil).

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 873 [1885].

<sup>7)</sup> Liebigs Ann. Chem. 244, 29 [1888].

<sup>8)</sup> E. Lellmann u. O. Bonhöffer, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2118 [1887].

<sup>9)</sup> E. Lellmann u. E. Benz, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 2108 [1891].

<sup>10)</sup> Die Ausbeute an Formaldehyd ist allerdings nicht höher als bei der direkten Reduktion von  $\text{CO}_2$  mit  $\text{LiAlH}_4$  (F. Weygand u. H. Linden, Angew. Chem. 66, 174 [1954]).

Reaktionsbedingungen leicht um. Ebenso ergeben Pseudocumol, Mesitylen, Diphenyl, Fluoren, Diphenylenoxyd und Naphthalin die Monosubstitutionsprodukte (vergl. die Tafel).

Die Reduktion sämtlicher *N*-Methylanilide unter den früher angegebenen Bedingungen<sup>4)</sup> ergibt die Aldehyde in Ausbeuten von 40 bis 70 % d. Theorie. Lediglich 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure-*N*-methylanilid kann, offenbar infolge sterischer Hinderung, nicht zum Aldehyd reduziert werden. Sämtliche bisher aufgeführten Monoaldehyde (vergl. die Tafel) sind bekannt und können nach der Gattermann-Kochschen oder Gattermannschen Synthese direkt dargestellt werden.

**Friedel-Crafts-Reaktion mit Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid  
und Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> zu Aldehyden**

Ausgangsmaterial	<i>N</i> -Methylanilid der	Ausb.	Schmp.	Ausb. an Aldehyd bzw. Dialdehyd
Anisol .....	<i>p</i> -Methoxy-benzoesäure		74°	51%
Resorcin-dimethyl-äther .....	2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure	62%	117°	70%
Toluol .....	4-Methyl-benzoesäure	53%	70°	66%
<i>o</i> -Xylol .....	3.4-Dimethyl-benzoesäure	60%	78°	57%
<i>m</i> -Xylol .....	2.4-Dimethyl-benzoesäure	42%	54°	53%
<i>p</i> -Xylol .....	2.5-Dimethyl-benzoesäure	62%	74°	57%
Pseudocumol ....	2.4.5-Trimethyl-benzoesäure		Sdp. <sub>0.01</sub> 138°	46%
Mesitylen .....	2.4.6-Trimethyl-benzoesäure		Sdp. <sub>0.01</sub> 135 bis 136°	0%
Diphenyl .....	Diphenyl-carbonsäure-(4)	84%	107°	70%
Diphenyl*) .....	Diphenyl-dicarbon-säure-(4.4')	55%	229°	69%
Fluoren .....	Fluoren-carbonsäure-(2)	60%	125°	60%
Fluoren*) .....	Fluoren-dicarbon-säure-(2.7)	37%	215°	54%
Diphenylenoxyd .	Diphenylenoxyd-carbon-säure-(3)	59%	127°	74%
Diphenylenoxyd*)	Diphenylen-dicarbon-säure-(3.6)	44%	195°	63%
Naphthalin .....	Naphthalin-carbon-säure-(1)		113°	42%

\*) mit 2 Moll. Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid umgesetzt

In Diphenyl, Fluoren<sup>11)</sup> und Diphenylenoxyd lassen sich leicht zwei Carbonsäure-*N*-methylanilid-Gruppen einführen. Die Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> liefert sodann Dialdehyde (s. die Tafel). Diese sind meist nach Gattermann nicht erhältlich.

L. E. Hinkel, E. E. Ayling und J. H. Beynon<sup>12)</sup> haben die Gattermannsche Synthese mit Blausäure, Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff auch auf aromatische Kohlenwasserstoffe ausgedehnt. Von denjenigen unter-

<sup>11)</sup> Im Engl.-Pat. 489612 (C. 1938 II, 3747) wird am Fluoren eine Mono- und Disubstitution mit Alkyl-phenyl-carbamidsäure-chloriden in Chlorbenzol bei 100° beschrieben.

<sup>12)</sup> J. chem. Soc. [London] 1936, 339.

suchten Kohlenwasserstoffen, die theoretisch eine zweifache Substitution zu lassen, konnte nur bei Diphenyl bei höherer Temperatur eine doppelte Substitution zum *p,p'*-Dialdehyd erzwungen werden.

Wird die Reduktion der Carbonsäure-*N*-methylanilide mit einem Überschuß an  $\text{LiAlH}_4$  weitergeführt, so können, wie bereits diskutiert wurde<sup>4)</sup>, sek. Amine oder die den Carbonsäuren entsprechenden Alkohole entstehen. In einigen Fällen haben wir bei den uns vorliegenden aromatischen Carbonsäure-*N*-methylaniliden die Weiterreduktion untersucht. Es zeigte sich, daß aus allen geprüften Verbindungen (s. die Tafel) die entsprechenden Alkohole (Oxymethyl-Verbindungen) in Ausbeuten von 75–95 % entstehen. Es ist also möglich, über die Friedel-Crafts Reaktion mit Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  im Überschuß aromatische Oxymethyl-Verbindungen zu gewinnen.

### Beschreibung der Versuche<sup>13)</sup>

1. Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid: Nach einer sinngemäß modifizierten Vorschrift von R. L. Shriner und R. B. Cox<sup>14)</sup> sättigt man 500 ccm Essigester mit Phosgen und läßt dann im Verlaufe von  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stdn. die Lösung von 150 g *N*-Methylanilin in 1500 ccm Essigester unter kräftigem Einleiten von Phosgen eintropfen. Nach Zugabe des Amins stellt man den Phosgenstrom ab und erwärmt vorsichtig im Wasserbad. Zunächst entweicht Phosgen in Strömen, später destilliert man den Essigester ab. Das zurückbleibende rohe Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid wird aus Benzol unter Zusatz von Aktivkohle und evtl. ein weiteres Mal aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 85–86° (Lit.<sup>15)</sup> 87–88°); Ausb. 75–85% d. Theorie. Die nötigen Vorsichtsmaßnahmen (Abzug, Waschflaschen mit Lauge zur Zerstörung des unverbrauchten Phosgens) sind einzuhalten.

2. 4-Methoxy-benzoesäure-*N*-methylanilid: 4.3 g Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid werden mit 8 ccm Anisol und 3.7 g gepulvertem Aluminiumchlorid in einem mit Calciumchloridrohr verschlossenen, weiten Reagenzglas im Ölbad erwärmt. Bei 80–90° setzt eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nachdem diese aufhört, erhitzt man noch 2 Stdn. auf 120°. Die Hydrolyse erfolgt mit verd. Salzsäure, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung wird mit Calciumchlorid getrocknet, und der Äther sowie das überschüss. Anisol werden bei 15 Torr abdestilliert. Der Rückstand wird bei 0.02 Torr destilliert: Sdp.<sub>0.02</sub> 154–155°. Umkristallisation aus Äther; Schmp. 74°.

Das aus *p*-Anisoyl-chlorid und Methylanilin hergestellte Vergleichspräparat zeigt den gleichen Siedepunkt sowie Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt.

3. 4-Methoxy-benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon: 360 mg 4-Methoxy-benzoesäure-*N*-methylanilid in absol. Tetrahydrofuran werden mit 28 mg  $\text{LiAlH}_4$  15 Stdn. bei 0° reduziert. Ausb. 240 mg (51%) 4-Methoxy-benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon; Schmp. 248° (Lit.<sup>16)</sup> 250°) aus Eisessig.

4. 2-Oxy-4-methoxy-benzoesäure-*N*-methylanilid: Resorcin wird mit Dimethylsulfat methyliert und der Dimethyläther i. Vak. destilliert: Sdp.<sub>12</sub> 92–95°<sup>17)</sup>. 4.3 g Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid, 4 g Resorcin-dimethyläther

<sup>13)</sup> Schmp. unkorrigiert. Die Reduktion der *N*-Methylanilide wurde auf die beschriebene Weise<sup>4)</sup> vorgenommen, wobei zur Bestimmung der maximal erreichbaren Ausbeute nach verschiedenen Zeiten die Aldehyde als 2.4-Dinitro-phenylhydrazone gefällt wurden. Nur diese Reaktionszeiten und Ausbeuten sind aufgeführt.

<sup>14)</sup> J. Amer. chem. Soc. **53**, 1601 [1931].

<sup>15)</sup> W. Michler u. R. Zimmermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1165 [1879].

<sup>16)</sup> O. L. Brady, J. chem. Soc. [London] **1931**, 756.

<sup>17)</sup> M. H. Vermeulen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **25**, 12 [1906].

(15% Überschuß) und 3.7 g Aluminiumchlorid (10% Überschuß) werden 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. im Ölbad auf 130° erwärmt; Reaktionsbeginn bei 100°.

Aufarbeitung durch Hydrolyse, Benzolextraktion, Trocknen und Verdampfen des Benzols. Der Rückstand kristallisiert alsbald und wird aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 113°; Ausb. 4.0 g (62% d.Th.). Zur Analyse wird zweimal aus Äther unter Kohlezusatz umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 116–117°.

$C_{15}H_{15}O_5N$  (257.3) Ber. C 70.02 H 5.91 N 5.44  $OCH_3$  12.06

Gef. C 69.98 H 5.89 N 5.65  $OCH_3$  11.87

Für das 2.4-Dimethoxy-benzoesäure-*N*-methylanilid berechnet sich ein Methoxylgehalt von 22.89%.

5. 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Aus 270 mg des *N*-Methylanilids (von Vers. 4.) mit 19 mg  $LiAlH_4$  in Tetrahydrofuran 2 bis 3 Stdn. bei 0°. Ausb. 245 mg (70% d.Th.) 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon; Schmp. 256° (aus Xylol).

$C_{14}H_{13}O_6N_4$  (332.3) Ber. C 50.60 H 3.64 N 16.86  $OCH_3$  9.34

Gef. C 51.07 H 4.10 N 16.30  $OCH_3$  9.38

6. 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd: 2.57 g Methylanilid (von 4.) in 40 ccm absol. Tetrahydrofuran werden unter guter Kühlung mit 270 mg  $LiAlH_4$  versetzt. Nach 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. bei 0° hydrolysiert man zuerst mit etwas Methanol, dann mit verd. Salzsäure weiter, extrahiert mit Äther, verdampft den Äther und destilliert mit Wasserdampf. Das übergehende Öl kristallisiert sofort; Schmp. 39° (Lit.<sup>18</sup>) 41°.

7. Methyl-phenyl-carbaminsäure-phenylester: 4.6 g Methyl-phenyl-carbaminsäure-chlorid, 3.6 g wasserfreies Phenol und 5.5 g Aluminiumchlorid werden im Ölbad bei 100–120° erhitzt. Nach 2 Stdn. ist die Chlorwasserstoff-Abgabe beendet. Aufarbeitung durch Hydrolyse mit verd. Salzsäure, Aufnehmen in Benzol, Trocknen mit Calciumchlorid und Abdestillieren des Benzols. Der Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert; Schmp. 57–58° (Lit.<sup>9</sup>) 58°; Ausb. 5.5 g (65% d.Th.).

Die Verseifung mit Lauge liefert Phenol, das als Tribromphenol charakterisiert wurde. Durch 4stdg. Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 150° tritt keine Friessche Verschiebung auf; Schmp. nach dem Aufarbeiten 57–58°.

8. Formaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon: 227 mg *N*-Methylanilid (von 7.) werden in Tetrahydrofuran mit 26 mg  $LiAlH_4$  2 Stdn. bei 0° reduziert. Ausb. 146 mg (70% d.Th.). Formaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. und Misch-Schmp. 160–161°.

9. 4-Methyl-benzoesäure-*N*-methylanilid: Aus 4.3 g Methyl-phenyl-carbaminsäure-chlorid, 6 ccm Toluol und 4 g  $AlCl_3$  werden durch 5stdg. Erhitzen auf 110 bis 125° und übliche Aufarbeitung 3 g (53% d.Th.) des *N*-Methylanilids erhalten. Schmp. 70° aus Äther/Petroläther; Lit.<sup>9</sup>) Schmp. 70°.

10. 4-Methyl-benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Durch 10stdg. Reduktion von 335 mg des *N*-Methylanilids (von 9.) mit 30 mg  $LiAlH_4$  bei 0°; Ausb. 300 mg (66% d.Th.); Schmp. 234–235° (Lit.<sup>19</sup>) 234°.

11. 2.4-Dimethyl-benzoesäure-*N*-methylanilid: Aus 4.3 g Methyl-phenyl-carbaminsäure-chlorid, 6 ccm *m*-Xylol und 4 g  $AlCl_3$ ; 3 Stdn. bei 90° bis 120°. Ausb. 2.5 g (42% d.Th.); aus Petroläther Schmp. 49–50° (Lit.<sup>9</sup>) 54°.

12. 2.4-Dimethyl-benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Aus 240 mg *N*-Methylanilid (von 11.) mit 19 mg  $LiAlH_4$  1 bis 4 Stdn. bei 0°. Ausb. 159–165 mg (51–53% d.Th.); aus Toluol Schmp. 221–222° (Lit.<sup>20</sup>) 229°.

$C_{18}H_{14}O_4N_4$  (314.3) Ber. C 57.33 H 4.49 N 17.83 Gef. C 57.79 H 4.56 N 17.84

<sup>18</sup>) P. Friedländer u. R. Schuloff, Mh. Chem. 29, 387 [1909].

<sup>19</sup>) H. H. Strain, J. Amer. chem. Soc. 57, 758 [1935].

<sup>20</sup>) W. T. Nauta, M. J. E. Ernsting u. A. C. Faber, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 60, 915 [1941].

13. 3.4-Dimethyl-benzoesäure-*N*-methylanilid: Aus 4.3 g Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid, 6 ccm *o*-Xylol und 4 g  $\text{AlCl}_3$   $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $100-130^\circ$  im Ölbad. Ausb. 3.6 g (60% d.Th.); Schmp.  $75-76^\circ$  (Lit.<sup>9</sup>)  $78^\circ$ ).

14. 3.4-Dimethyl-benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Aus 240 mg *N*-Methylanilid (von 13.) mit 19 mg  $\text{LiAlH}_4$  2 bis 3 Stdn. bei  $0^\circ$  in Tetrahydrofuran. Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon (Ausb. 180 mg, 57% d.Th.) wird zur Analyse zweimal aus Xylol umkristallisiert; Schmp.  $231^\circ$  (Lit.<sup>21</sup>)  $225^\circ$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  (314.3) Ber. C 57.33 H 4.49 N 17.83 Gef. C 57.62 H 4.70 N 17.99

15. 3.4-Dimethyl-benzylalkohol: 2.39 g Methylanilid (von 13.) in 40 ccm absol. Tetrahydrofuran werden mit 260 mg  $\text{LiAlH}_4$  allmählich ohne Kühlung versetzt. Nach 6stdg. Erhitzen unter Rückfluß erfolgt Zugabe von etwas Methanol, sodann von verd. Schwefelsäure. Es wird mit Äther ausgeschüttelt und mit Calciumchlorid getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleiben 1.30 g (96% d.Th.) des 3.4-Dimethyl-benzylalkohols. Schmp.  $61-62^\circ$  aus Petroläther (Lit.<sup>22</sup>)  $62.5-63.5^\circ$ ).

16. 2.5-Dimethyl-benzoesäure-*N*-methylanilid: Analog 13. aus *p*-Xylol;  $4\frac{1}{2}$  Stdn. bei  $120-130^\circ$ ; Ausb. 3.7 g (62% d.Th.); Schmp.  $70-71^\circ$  (Lit.<sup>9</sup>)  $70^\circ$  aus Petroläther.

17. 2.5-Dimethyl-benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Aus 16. analog 14. aus 13; Ausb. 55–57%; 1–3 Stdn. bei  $0^\circ$ ; Schmp.  $214-215^\circ$  aus Toluol.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  (314.3) Ber. C 57.33 H 4.49 N 17.83 Gef. C 57.36 H 4.63 N 17.70

18. 2.5-Dimethyl-benzylalkohol: 2.39 g von 16. werden analog 15. reduziert. Man erhält 1.22 g (90% d.Th.) eines Öls, das zur Charakterisierung mit Phenylisocyanat in das Phenylurethan in benzolischer Lösung übergeführt wird. Schmp. des Phenylurethans  $85-86^\circ$ <sup>23</sup>) (aus Petroläther).

19. 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure-*N*-methylanilid: 12 g Pseudocumol, 8.5 g Methyl-carbamidsäure-chlorid und 4 g  $\text{AlCl}_3$  werden im Ölbad erhitzt, bis starke Salzsäureentwicklung eintritt. Danach fügt man noch 3.3 g  $\text{AlCl}_3$  hinzu und erwärmt noch  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $120-130^\circ$ . Sdp.<sub>0.01</sub>  $138^\circ$ ; leicht gelbliches Öl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$  (253.3) Ber. C 80.59 H 7.56 N 5.53 Gef. C 80.79 H 7.56 N 5.42

Eine Probe wurde mit methanol. Kalilauge 16 Stdn. unter Rückfluß verseift; 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure, Schmp.  $149-150^\circ$ , aus Alkohol (Lit.<sup>23</sup>)  $149^\circ$ ).

20. 2.4.5-Trimethyl-benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Durch Reduktion von 19. mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{LiAlH}_4$  3 Stdn. bei  $0^\circ$  und Fällung mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazinlösung. Schmp.  $212-214^\circ$  (aus Xylol); Ausb. 144 mg (46% d.Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$  (328.3) Ber. C 58.53 H 4.91 N 17.07 Gef. C 58.96 H 4.97 N 17.11

21. 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure-*N*-methylanilid: 12 g Mesitylen und 8.5 g Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid werden zunächst nur mit 4 g  $\text{AlCl}_3$  im Ölbad erhitzt. Die Reaktion tritt erst bei  $110-115^\circ$  ein. Nach Beendigung der Hauptreaktion fügt man ohne Wärmezufuhr weitere 3.3 g  $\text{AlCl}_3$  zu und erwärmt sodann 3 Stdn. auf  $120-130^\circ$ . Ausb. gut; Sdp.<sub>0.003</sub>  $135-136^\circ$ , als Vorlauf Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$  (253.3) Ber. C 80.59 H 7.56 N 5.53 Gef. C 80.66 H 7.75 N 5.43

Die Verbindung kann auf übliche Weise weder bei  $0^\circ$  noch bei  $68^\circ$  zu einem Aldehyd reduziert werden.

22. 4-Phenyl-benzoesäure-*N*-methylanilid: Aus 3.85 g Diphenyl, 4.3 g Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und 3.6 g  $\text{AlCl}_3$  3 Stdn. auf  $110-120^\circ$ . Ausb. 6 g (83.5% d.Th.); Schmp.  $107^\circ$  (aus Ligroin sowie aus Alkohol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}$  (287.4) Ber. C 83.59 H 5.97 N 4.88 Gef. C 83.32 H 5.99 N 4.92

Die Verseifung mit methanol. Kalilauge liefert 4-Phenyl-benzoesäure vom Schmp.  $221^\circ$ .

<sup>21</sup>) E. L. Niedzielski u. F. F. Nord, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1462 [1941].

<sup>22</sup>) M. Sommelet, C. R. hébd. Séances Acad. Sci. **157**, 1445 [1913].

<sup>23</sup>) L. Gattermann, Liebigs Ann. Chem. **244**, 50 [1888].

23. 4-Phenyl-benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Mit  $\text{LiAlH}_4$  ( $\frac{1}{2}$  Mol.) in Tetrahydrofuran. Ausb. nach 4 Stdn. bei 0° 63% d.Th., nach 8 Stdn. 70% d. Theorie. Schmp. 236° aus Toluol (Lit.<sup>12</sup>) 239°).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  (362.2) Ber. N 15.46 Gef. N 15.34

24. 4-Phenyl-benzylalkohol: 1.15 g des Methylanilids von 22. werden in 40 ccm Tetrahydrofuran mit 150 mg  $\text{LiAlH}_4$  unter Rückfluß 4 Stdn. erhitzt. Ausb. 550 mg (75% d.Th.); Schmp. 98° (aus Alkohol). Nochmals aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 102° (Lit.<sup>24</sup>) 101–102°).

25. Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-bis-*N*-methylanilid: 8.5 g Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid, 3.85 g Diphenyl und zunächst 4 g  $\text{AlCl}_3$  werden im Ölbad verschmolzen. Bei etwa 100° tritt die Reaktion ein, nach dem Abklingen fügt man noch 3.3 g  $\text{AlCl}_3$  zu und erhitzt weitere 5 Stdn. auf 140°. Ausb. 5.8 g (55% d.Th.); Schmp. 220–222° (aus Alkohol). Nach Umkristallisation aus hochsiedendem Ligroin Schmp. 227–228°, Misch-Schmp. mit der aus Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') über das Chlorid nach Schotten-Baumann hergestellten Verbindung vom Schmp. 228–229° ohne Erniedrigung.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$  (420.5) Ber. C 79.97 H 5.75 N 6.66 Gef. C 80.27 H 5.65 N 6.81

26. Diphenyl-dialdehyd-(4.4')-bis-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Die Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  erfolgt bei 0° 16–21 Stdn. lang; Ausb. 68–69% d. Theorie. Das Dinitro-phenylhydrazon läßt sich nur schlecht aus Pyridin umkristallisieren; Schmp. über 330°.

27. 4.4'-Bis-oxymethyl-diphenyl: 840 mg *N*-Methylanilid von 25. werden mit 150 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 40 ccm Tetrahydrofuran 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 330 mg (79% d.Th.); Schmp. 188–189° (aus Petroläther zur Analyse umkristallisiert).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (214.2) Ber. C 78.49 H 6.59 Gef. C 77.70 H 6.73

28. Fluoren-carbonsäure-(2)-*N*-methylanilid: Aus 4.2 g Fluoren, 4.3 g Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und 3.6 g  $\text{AlCl}_3$  im Ölbad 3 Stdn. auf 130°. Ausb. 4.5 g (60% d.Th.); aus Alkohol Schmp. 122°. Zur Analyse wird nochmals aus Äther umkristallisiert; Schmp. 124–125°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}$  (299.4) Ber. C 84.22 H 5.73 N 4.68 Gef. C 84.49 H 5.76 N 4.84

Die Verseifung einer Probe mit methanol. Kalilauge ergibt die bekannte Fluoren-carbonsäure-(2) vom Schmp. 274° (Lit.<sup>12</sup>) 275°).

29. Fluoren-aldehyd-(2)-2.4-dinitro-phenylhydrazon: 1 mMol des *N*-Methylanilids von 28. wird unter Berücksichtigung des aktiven Wasserstoffs der Methylen-Gruppe mit  $\text{LiAlH}_4$  in Tetrahydrofuran bei 0° reduziert. Die Lösung verfärbt sich unter Wasserstoffentwicklung im Verlaufe von Minuten über Violett und Grün nach Schwarz. Ausb. mit  $\frac{2}{3}$  oder 1 mMol  $\text{LiAlH}_4$  nach 14 bis 20 Stdn. zwischen 55 und 60% d.Th. an 2.4-Dinitro-phenylhydrazon; Schmp. 259–260° aus Xylol.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$  (374.3) Ber. C 64.18 H 3.77 N 14.97 Gef. C 64.52 H 3.99 N 14.37

30. Fluoren-dicarbonsäure-2.7-bis-*N*-methylanilid: 4.2 g Fluoren, 8.5 g Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und zunächst nur 4.0 g  $\text{AlCl}_3$  werden im Ölbad verschmolzen. Nach der Hauptreaktion trägt man noch 3.3 g  $\text{AlCl}_3$  ein und erwärmt 4–5 Stdn. auf 140°. Das Bis-*N*-methylanilid ist leicht löslich in Methanol, Benzol, schwerer löslich in Äther. Das Rohprodukt wird mit Äther mehrfach ausgekocht, aus dem das Monoanilid vom Schmp. 124–125° auskristallisiert. Das Bis-*N*-methylanilid wird aus Tetrahydrofuran + Äther umkristallisiert; Schmp. 215°; Ausb. 4.0 g (37% d.Th.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$  (432.5) Ber. C 80.53 H 5.59 N 6.48 Gef. C 80.71 H 5.83 N 6.48

Mit  $\frac{7}{6}$  Mol.  $\text{LiAlH}_4$  17 Stdn. bei 0° reduziert und mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-lösung gefällt, erhält man das Dinitrophenylhydrazon des Dialdehyds in 54% Ausb., das schlecht aus Pyridin umkristallisieren ist und bis 330° nicht schmilzt.

31. Diphenylenoxyd-carbonsäure-(3)-*N*-methylanilid: Aus 8.5 g Diphenylenoxyd, 8.5 g Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und 4 g  $\text{AlCl}_3$  im Ölbad. Die Reaktion tritt bereits bei 70° ein. Nach Zugabe von weiteren 3.3 g  $\text{AlCl}_3$  wird

<sup>24</sup>) J. v. Braun u. H. Engel, Liebigs Ann. Chem. 496, 306 [1924].

noch 2 Stdn. auf 110–120° erhitzt. Ausb. 12 g (80% d.Th.). Nach Umkristallisieren aus Ligroin (Sdp. 120–130°) liegen noch 8.8 g (59% d.Th.) vom Schmp. 121° vor. Zur Analyse wird zweimal aus viel Äther umkristallisiert; Schmp. 126–127°.

$C_{20}H_{15}O_2N$  (301.3) Ber. C 79.72 H 5.02 N 4.65 Gef. C 80.26 H 5.08 N 4.86

Die Verseifung einer Probe mit methanol. Kalilauge ergibt die Diphenylenoxyd-carbonsäure-(3) vom Schmp. 248–249° (aus Alkohol) (Lit.<sup>25</sup>) 246–247°).

Die Reduktion zum Aldehyd gelingt mit 69- bis 74-proz. Ausb. innerhalb 5–7 Stdn. bei 0° mit 0.5 Mol.  $LiAlH_4$ . Das Dinitrophenylhydrazon ist schlecht umkristallisierbar aus Xylol/Pyridin; Schmp. 286° (Zers.).

Mit 1 Mol.  $LiAlH_4$  in siedendem Tetrahydrofuran reduziert, entsteht das 3-Oxy-methyl-diphenylenoxyd vom Schmp. 124° (aus Äther).

32. Diphenylenoxyd-dicarbonsäure-3.6-*N*-methylanilid: Aus 4.3 g Diphenylenoxyd, 8.5 g Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und zunächst 4 g  $AlCl_3$  durch Erhitzen im Ölbad. Nach Abklingen der Hauptreaktion werden noch 3.3 g  $AlCl_3$  zugegeben, worauf 4 Stdn. auf 120–130° erhitzt wird. Aus wenig Alkohol und viel Äther kristallisiert das Bis-*N*-methylanilid aus. Ausb. 4.8 g (44% d.Th.); Schmp. 187–189°. Zur Analyse wird zweimal aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 195°.

$C_{28}H_{22}O_5N_2$  (434.5) Ber. C 77.40 H 5.11 N 6.45 Gef. C 77.26 H 5.37 N 6.47

33. Diphenylenoxyd-dialdehyd-3.6-bis-2.4-dinitro-phenylhydrazon: Mit 1 Mol.  $LiAlH_4$  bei 0° in Tetrahydrofuran. Ausb. 58–63% d.Th. nach 10 bis 16 Stunden. Das Dinitrophenylhydrazon wird zweimal aus Pyridin umkristallisiert; Schmp. über 360°.

$C_{26}H_{16}O_9N_6$  (584.5) Ber. C 53.43 H 2.76 N 19.17 Gef. C 53.71 H 3.08 N 18.61

34. Naphthalin-carbonsäure-(1)-*N*-methylanilid: Aus 3.2 g Naphthalin, 8.5 g Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid unter Zugabe von 7.3 g  $AlCl_3$  in Portionen bei 130–150°. Destillation i. Hochvak. liefert zunächst etwas Naphthalin, dann Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid und sodann bei 0.02 Torr und 157° das *N*-Methylanilid vom Schmp. 113° (aus Alkohol). Schmp. und Misch-Schmp. der aus Naphthalin-carbonsäure-(1)-chlorid und *N*-Methylanilin erhaltenen Verbindung bei 113°.

$C_{16}H_{15}ON$  (261.3) Ber. C 82.73 H 5.79 N 5.36 Gef. C 83.06 H 6.02 N 5.40

Die Reduktion zum Naphthaldehyd-(1) mit  $LiAlH_4$  wurde bereits beschrieben<sup>4</sup>).

35. *o*-Amino-benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon: 225 mg *o*-Aminobenzoesäure-*N*-methylanilid<sup>26</sup>) werden mit 38 mg  $LiAlH_4$  in etwa 10 ccm Tetrahydrofuran bei –10° 16 Stdn. reduziert. Als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon gefällt, beträgt die Ausbeute an *o*-Amino-benzaldehyd 55% d.Theorie. Aus Pyridin/Äthanol Schmp. 244° (Zers.); Misch-Schmp. mit dem aus *o*-Nitro-benzaldehyd mit Eisen(II)-sulfat erhaltenen *o*-Amino-benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon nach Umkristallisation aus Pyridin/Äthanol bei 244° (Zers.).

$C_{13}H_{11}O_4N_5$  (301.3) Ber. C 51.83 H 3.68 N 23.25 Gef. C 51.81 H 3.81 N 22.92

<sup>25</sup>) F. Mayer u. W. Krieger, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1659 [1922].

<sup>26</sup>) A. Pictet u. A. Gonset, C. 1897 I, 413. Die Darstellung erfolgte aus *o*-Nitrotoluol über *o*-Nitro-benzoesäure nach A. Bigelow (J. Amer. chem. Soc. 41, 1570 [1919]) und das Säurechlorid (G. Lockemann u. H. Rein, Chem. Ber. 80, 488 [1947]) nach Schotten-Baumann. Das *o*-Nitro-benzoesäure-*N*-methylanilid wurde katalytisch mit Wasserstoff (100 atü) und Raney-Ni bei 50–70° zur Aminoverbindung reduziert.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Mertz, Tübingen. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage). Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.

Copyright 1954 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 100.—; Einzelheft DM 8.50. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Haftung und Gefahr des Empfängers.