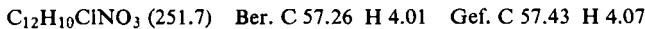


2.40 g *γ*-Chlor-allylcyanid (23.8 mMol) in wenig Äther eintropfen. Unbeschadet einer momentanen auftretenden, schwarzblauen Fällung wurde noch 2 Stdn. bei 0° gerührt und über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt. Filtrieren und Waschen mit Äther gab ein Kaliumsalz, das in Wasser gelöst und mit 2 n HCl angesäuert wurde; 2.1 g gelbbraune Verbindung wurden mit Äther ausgekocht und mit Kohle entfärbt. Die Ätherlösung hinterließ einen krist. Rückstand, der nach Umlösen aus Cyclohexan farbl. war und bei 117–118° unter Rotfärbung schmolz.



Die Verbindung löste sich blaßgelb in Natriumhydrogencarbonat und gab  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion. Bei der Vereinigung mit 1 Moläquiv. Anilin in Essigester schied sich schon bei Raumtemp. *Anilin-hydrochlorid* aus. Auch in der Siedehitze oder mit 2 Moläquivv. Anilin ausgeführte Versuche lieferten bei der Aufarbeitung außer dem Aminsalz keine kristallisierten Produkte.

*2-Chlor-α-hydroxy-β-cyan-zimtsäure-äthylester (XXXII):* In die Lösung von 1.3 g Natrium in 30 ccm absol. Äthanol trugen wir bei 0° 12.3 g *Oxalsäure-diäthylester* und anschließend 8.5 g *o-Chlor-benzylcyanid*<sup>13)</sup> (Sdp.<sub>12</sub> 128°, Schmp. 24°) ein. Innerhalb einiger Stdn. schied sich ein farbl. Natriumsalz aus, das abgesaugt und in eiskalte 2 n HCl eingerührt wurde: 11.6 g kristallin erstarrtes Öl (82% d. Th.). Umlösen aus Methylchlorid führte zu farbl. Spießen mit Schmp. 132–132.5°.



Die Verbindung löste sich in verd. NaOH und zeigte blutrote  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion.

XXXII wurde mit 1 Äquiv. Anilin in Alkohol 8 Stdn. rückflußgekocht. Bei 90–100° (Badtemp.)/0.01 Torr ging *o-Chlor-benzylcyanid* und bei 130–140°/0.01 Torr *Oxalsäure-äthylester-anilid* über. Letzteres schmolz nach Umlösen aus Petroläther bei 66–67° und gab mit einem authent. Präparat keine Depression.

<sup>13)</sup> M. R. ZIMMERMANN, J. prakt. Chem. [2] 66, 353, 377 [1902].

ERICH LASCHTUVKA<sup>1)</sup> und ROLF HUISGEN

## Reaktionen in der Fluorazon-Reihe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 1. August 1959)

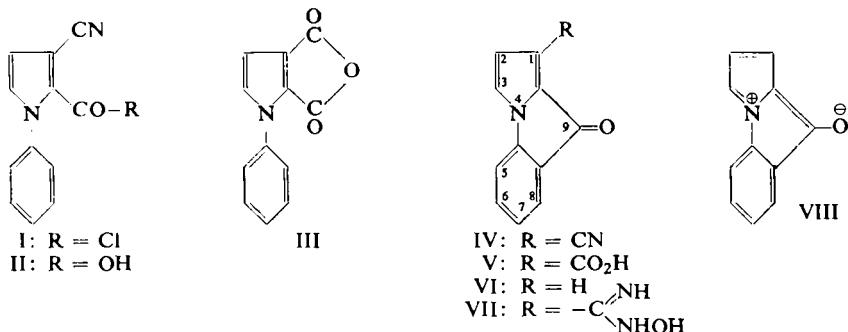
Aus den Abkömmlingen der 1-Phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2,3) sind solche des gelben Fluorazons (VI) leicht zugänglich. Umsetzungen an der Carbonylgruppe sowie Reduktionen des tricyclischen Systems, die in die Indolreihe führen, werden beschrieben.

Während Pyrrol und seine Alkylderivate sehr empfindlich gegenüber elektrophilen Katalysatoren sind und zu Polymerisationen neigen, lässt sich das 1-Phenyl-3-cyan-pyrrol-carbonsäure-(2)-chlorid (I) mit Aluminiumchlorid bei 140° glatt *intramolekular* zu IV acylieren<sup>2)</sup>. Die entsprechende Cyclisierung des 1-Phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-

<sup>1)</sup> Diplomarb. Univ. München 1956; Dissertat. Univ. München 1958.

<sup>2)</sup> R. HUISGEN und E. LASCHTUVKA, Chem. Ber. 93, 65 [1960], vorstehend.

(2.3)-anhydrids (III) zu V vollzieht sich mit 93-proz. Ausbeute. Der aus V durch thermische Decarboxylierung leicht erhältliche Grundkörper VI, das 9-Oxo-pyrrolo[1.2-a]-indol, sei im folgenden wegen seiner formalen Analogie mit dem Fluorenon als *Fluorazon* bezeichnet.



Bei der Behandlung des 1-Phenyl-pyrrols mit überschüssigem n-Butyllithium und Carboxylierung wurde schon VI als Nebenprodukt in weniger als 5% Ausbeute erhalten<sup>3)</sup>; der beschriebene Schmp. stimmt mit dem von uns gefundenen überein.

Im Gegensatz zu I und III sind IV–VI leuchtend gelb. Die Abbild. 1 zeigt für das Fluorazon-System ein charakteristisches, von 1-Phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3) ganz verschiedenes UV-Spektrum. Die Beteiligung zwitterionischer Grenzformeln (VIII) trägt wohl zur Lichtabsorption im Sichtbaren bei. Die infrarote Carbonyl-schwingung bei 1678/cm entspricht der eines Diarylketons.

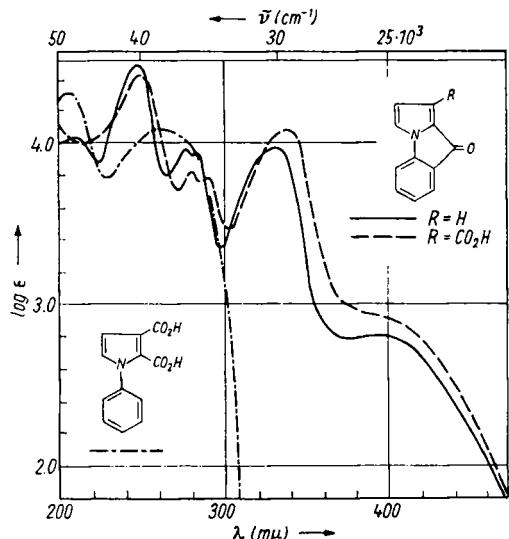


Abbildung 1  
Absorptionspektren in Äthanol  
 — Fluorazon (VI)  
 - - - Fluorazon-carbonsäure-(1) (V)  
 · · · 1-Phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)

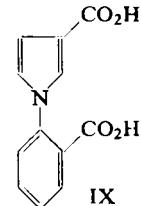
Mit einer Mesomerie VI  $\leftrightarrow$  VIII steht die Basizität im Einklang: VI löst sich in konz. Salzsäure orangerot und in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter Halochromie;

<sup>3)</sup> D. A. SHIRLEY, B. H. GROSS und P. A. ROUSSEL, J. org. Chemistry 20, 225 [1955].

mit Wasser wird VI zurückerhalten. Eine Acylierung oder Alkylierung am Sauerstoff gelang bisher nicht.

Während Fluorazon mit Semicarbazid und 2.4-Dinitrophenylhydrazin die üblichen Derivate bildet, läßt sich eine Umsetzung mit Hydroxylamin in sied. Alkohol nicht erzielen; mit Hydrazin unter energischen Bedingungen liefert VI sofort das rote Azin. Daß IV mit Hydroxylamin das Amidoxim der Fluorazon-carbonsäure-(1) (VII) ergibt, belegt eindrucksvoll die Reaktionsträgheit der Carbonylgruppe.

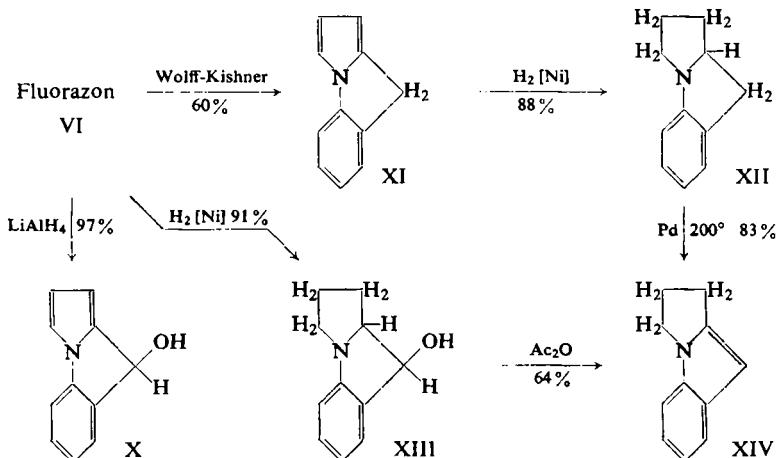
Mit 25-proz. KOH öffnet das 1-Cyan-fluorazon (IV) den Ketonring; die Verseifung der Nitrilgruppe führt zu einer Dicarbonsäure, die mit der isomeren 1-Phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3) nicht identisch ist. Für die Konstitution IX sprechen die  $p_K$ -Werte der Tabelle.



Dissoziationskonstanten von Pyrrol-carbonsäuren in 50-proz. Äthanol bei 20°

Carbonsäure	$p_K$ I	$p_K$ II
1-Phenyl-3-cyan-pyrrol-carbonsäure-(2) (II)	4.6	
1-Phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)	6.3	
Fluorazon-carbonsäure-(1) (V)	6.2	
1-Phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3)	1.9	10.4
1-[ <i>o</i> -Carboxy-phenyl]-pyrrol-carbonsäure-(3) (IX)	4.4	6.5
Maleinsäure	2.6	8.0

In Dicarbonsäuren führt die räumliche Nachbarschaft der Carboxyle bekanntlich zur Aciditätssteigerung der ersten und zur Schwächung der zweiten sauren Gruppe; zunehmende Entfernung der Carboxylgruppen hat Angleichung der beiden  $p_K$ -Werte zur Folge. Die Daten der Tab. zeigen für die  $p_K$ -Werte der 1-Phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2.3) einen Unterschied von 8.5, für das Hydrolysenprodukt von IV im Einklang mit IX nur einen solchen von 2.1 Einheiten.



Das vorstehend formulierte *Reduktionsschema* des Fluorazons bedarf kaum des Kommentars. Die katalytische Hydrierung von VI führt zum 1.2-Trimethylen-3-hydroxy-indolin (XIII), das überraschend stabil ist und sich sogar ohne Dehydratisierung im Hoch-

vakuum destillieren lässt. Erst Acetanhydrid führt in das aromatische 1,2-Trimethylen-indol (XIV) über. Auch für 3-Hydroxy-indolin selbst und sein 1-Methyl-Derivat wurde jüngst eine erstaunliche Stabilität beschrieben<sup>4)</sup>.

Auch die Reaktionsfolge über Fluorazene (XI) und 1,2-Trimethylen-indolin (XII) ergibt bei der Dehydrierung XIV. Die enge Beziehung zum 2-Methyl-indol in der UV-Absorption (Abbild. 2) stützt die Formulierung als 1,2-Trimethylen-indol (XIV).

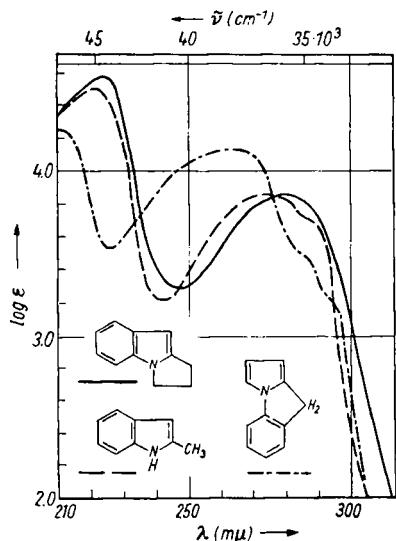
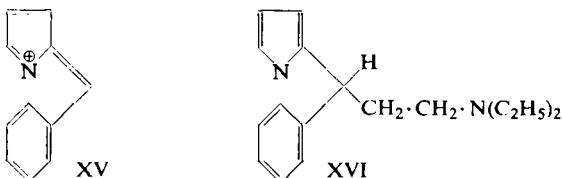


Abbildung 2  
UV-Absorption in Äthanol  
— 1,2-Trimethylen-indol (XIV)  
- - - 2-Methyl-indol  
- - - Fluorazene (XI)

Das Fluorazol (X) ist, wie zu erwarten, sehr säureempfindlich. Leider verändert sich das Pyrrolium-Kation XV, das im Bindungssystem dem *Benzo-pentalen* entspricht, rasch unter Bildung höhermolekularer Produkte.



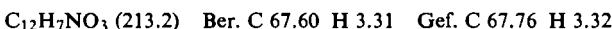
Die Acidität der 9-Position des Fluorens findet in der des Fluorazens XI eine Parallele. Nach Metallierung mit Phenyllithium gelingt die Alkylierung mit Diäthylamino-äthylchlorid zu XVI.

<sup>4)</sup> E. GIOVANNINI und TH. LORENZ, *Helv. chim. Acta* **40**, 1553 [1957]; **41**, 113 [1958].

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1-Phenyl-pyrrol-dicarbonsäure-(2,3)-anhydrid<sup>2)</sup> (III):* Für die Bereitung in größerem Maßstab bewährte sich folgende Vorschrift: 940 g Dicarbonsäure wurden in 3 l Acetanhydrid 14 Stdn. bei 20° und 2 Stdn. in der Siedehitze behandelt. Essigsäure und Acetanhydrid wurden i. Vak. abgezogen, der krist. Rückstand erneut mit 1.5 l Acetanhydrid aufgekocht und von etwas Ungelöstem dekantiert. Beim Erkalten kristallisierte III in langen, farbl. Nadeln, die mit Benzol gewaschen wurden. Nach Aufarbeitung der Mutterlauge und Trocknen bei 100° belief sich die Ausb. auf 796 g (92% d. Th.).

*Fluorazon-carbonsäure-(1) (V):* 4 g *Anhydrid III* wurden in 100 ccm reinem Tetrachloräthan mit 8 g (3.2 Moläquivv.) Aluminiumchlorid in ein 100°-Ölbad gebracht und rasch auf 140° erhitzt. Nach Erkalten hydrolysierten wir das dunkle Reaktionsgemisch mit Eis und halbkonz. Salzsäure. Das filtrierte gelbe Produkt wurde in 2 n NaOH aufgenommen und mit Chloroform ausgezogen. Beim Ansäuern schied sich die *Carbonsäure V* aus, die mit Wasser und Alkohol gewaschen wurde: 3.7 g (93% d. Th.) des feinkristallinen, schwerlöslichen V. Aus n-Butanol kam eine Probe in orangegelben Nadeln mit Schmp. > 285° (Zers.).



Die potentiometrische Titration in währ. Alkohol gab ein Säureäquivalent von 202.

Die Ausbeute sank beim Übergang zum größeren Maßstab etwas ab. Aus 640 g III wurden 460 g V (77% d. Th.) erhalten.

*Fluorazon-carbonsäure-(1)-azin:* Mit Hydrazinhydrat in siedendem, währ. Alkohol und anschließendem Eingießen in 2 n HCl lieferte V eine rote Verbindung, die in organ. Solvenzien sehr schwer löslich ist. Die Reinigung des Azins gelang durch Umfällen aus 2 n NaOH (tief-orangerot) mit Säure. Zers.-P. gegen 320°.

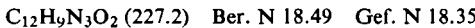


*Fluorazon-carbonsäure-(1)-chlorid* wurde aus V mit sied. Thionylchlorid in heterogener Umsetzung erhalten; goldgelbe Blättchen mit Schmp. 225–228°.

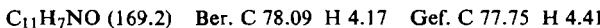
*Fluorazon-carbonsäure-(1)-äthylester:* 0.50 g Säurechlorid wurden 30 Min. in Äthanol gekocht und lieferten beim Einengen 0.475 g (91% d. Th.) gelbe, bei 157–158° schmelzende Nadeln.



*Fluorazon-carbonsäure-(1)-hydrazid:* Das Säurechlorid aus 1.0 g V wurde in Pyridin mit 0.7 g Hydrazinhydrat umgesetzt. Die bei 0° abgeschiedenen gelben Nadeln wurden mit Wasser gewaschen und aus Pyridin umgelöst. Der Zers.-P. lag je nach Erhitzungsgeschwindigkeit bei 185–200°.



*Fluorazon (VI):* 1.50 g V wurden mit dem gleichen Gewicht Kupferpulver verrieben und im Mikrokölbchen unter 20 Torr auf 280–300° erhitzt; an die Decarboxylierung schloß sich sogleich die Destillation an. Aus Alkohol kristallisierten 1.08 g gelbe quadratische Tafeln (91% d. Th.) mit Schmp. 122–122.5°.

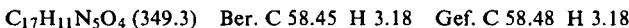


Die Notwendigkeit längeren Erhitzens verminderte bei größeren Ansätzen die Ausbeute; aus 360 g V, in 60-g-Ansätzen decarboxyliert, wurden 229 g VI (80% d. Th.) erhalten.

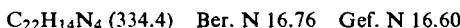
Fluorazon ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther sowie resistent gegen verd. Laugen und Säuren. Bei 8 stdg. Kochen mit 2 Moläquivv. Hydroxylamin in Äthanol wurde VI nicht angegriffen.

*Semicarbazone*: Blättchen aus Alkohol mit Schmp. 212 – 214°.

*2,4-Dinitrophenylhydrazone*: Aus Dimethylformamid kamen feine, dunkelrote Nadeln mit Schmp. 299° (Zers.).



*Fluorazon-azin*: 20 g VI wurden mit 10 ccm Hydrazinhydrat in der Lösung von 2.7 g Natrium in 200 ccm Diglykol 15 Min. auf 170 – 180° erhitzt. Schon bei 130° wurde die Lösung grün; bei Temperatursteigerung begann die Abscheidung des Azins. Unter diesen Bedingungen, die für die Wolff-Kishner-Reduktion optimal sind, kam es nicht zur N<sub>2</sub>-Entwicklung. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, mit Äthanol ausgekocht und gewaschen: 17.5 g *Azin* (89 % d. Th.) in roten Nadeln, die in fast allen Solvenzien unlöslich sind. Eine aus siedendem Pyridin umgelöste Probe schmolz bei 280 – 282° und wurde analysiert.

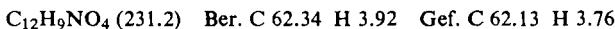


*1-Cyan-fluorazon*<sup>2)</sup> und *Hydroxylamin*: Bei 8 stdg. Kochen mit überschüss. Hydroxylamin in Alkohol wandelten sich die gelben Blättchen von 0.75 g IV langsam in orangegelbe Nadeln um: 0.78 g *Fluorazon-carbonsäure-(1)-amidoxim* (VII) (89 % d. Th.), das nach Umlösen aus Alkohol bei 230 – 233° (Zers.) schmolz.



Die Verbindung löst sich rot in 2 n NaOH. Die Carbonylvalenzschwingung bei 1672/cm (Fluorazon 1678/cm) zeigt die intakte Ketonfunktion an; die Nitrilbande ist in VII verschwunden.

*1-(o-Carboxy-phenyl)-pyrrol-carbonsäure-(3) (IX)*: 0.25 g *1-Cyan-fluorazon* (IV) wurden mit 1.5 g KOH in 5 ccm 50-proz. Alkohol rückflüssig gekocht. Innerhalb 5 Min. löste sich IV unter Entfärbung. Nach 4 Stdn. war die Ammoniakentwicklung abgeschlossen. Ansäuern führte zu 0.27 g farbl. Nadeln (89 % d. Th.) mit Schmp. 204 – 205°.



Das Säureäquivalent wurde bei der potentiometr. Titration zu 117 gefunden (Ber. 116).

Für die Bestimmung der *p<sub>K</sub>*-Werte der Tab. (S. 83) wurden 100 – 200 mg Carbonsäure in 50 ccm 50-proz. Äthanol unter *p<sub>H</sub>*-Messung mit hochohmiger Glaselektrode und Potentiometer mit *n*/10 NaOH titriert. Die Werte erheben keinen Anspruch auf Präzision; sie wurden nicht auf die thermodynam. Skala reduziert, sondern dienen lediglich Vergleichszwecken.

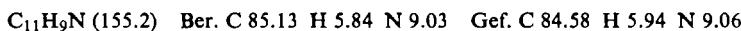
*Fluorazol (X)*: Die Lösung von 5.0 g *Fluorazon* in 50 ccm absol. Äther wurde beim Einröhren von 0.50 g Lithiumaluminiumhydrid in Äther rasch entfärbt. Bei der Aufarbeitung wurde saures Medium vermieden: 4.9 g X (97 % d. Th.), das aus Benzol in farbl., bei 116 bis 118° schmelzenden Nadeln kam.



Konz. Mineralsäuren führten schon in der Kälte zu Schwärzung und Harzbildung; in Alkohol / 2 n HCl schied sich bald ein rotbraunes, amorphes Produkt aus. Braunfärbung am Licht.

*Fluorazen (XI)*: Die Lösung von Semicarbazid aus 11.1 g Hydrochlorid in 150 ccm Alkohol wurde mit 3 g VI 6 Stdn. rückflüssig gekocht. Das durch vorsichtigen Wasserzusatz abgeschiedene Semicarbazone wurde abgesaugt und mit 3 g KOH in 25 ccm Diäthylenglykol auf 220 – 230° erhitzt. Bei leichtem Unterdruck wurde das Produkt der Wolff-Kishner-Reduktion mit dem Diglykol im Laufe von 20 Min. abdestilliert. Die Kristallisation von XI aus dem

Destillat wurde durch Wasserzusatz vollständig: 1.64 g *XI* (60% d. Th.) in farbl. Schuppen, die nach Umlösen aus Alkohol bei 89–90° schmolzen.

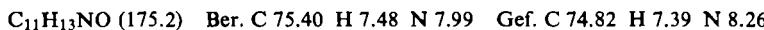


Die Verbindung ist nicht lichtbeständig und gibt Pyrrolreaktionen: Fichtenspan kräftig violett, EHRLICH-Rk. rotbraun. Der Geruch ist indolähnlich. Zwischen *XI* und der doppelbindungsisomeren Formel eines *3H-Pyrrolo[1.2-ajindols* (echter Indolabkömmling) vermögen wir nicht sicher zu unterscheiden; allerdings spricht die Ähnlichkeit des UV-Spektrums mit dem des *N*-Phenyl-pyrrols für *XI*.

*1.2-Trimethylen-indolin (XII)*: 0.77 g *XI* wurden in 100 ccm Alkohol in Gegenwart von 2 g Raney-Nickel hydriert. Die in 88% d. Th. erhaltene, über die salzaure Lösung isolierte Base ging bei 90–95° (Badtemp.)/0.01 Torr ölig über. Das *Pikrat* kristallisierte aus Alkohol in gelben Nadeln mit Schmp. 133–134°.



*1.2-Trimethylen-3-hydroxy-indolin (XIII)*: 18 g *Fluorazon (VI)* nahmen in 200 ccm Äthanol in Gegenwart von 25 g Raney-Nickel innerhalb von 2 Stdn. 7.9 l Wasserstoff (2.95 Moläquiv.) auf. Die Hochvak.-Destillation bei 130–150° (Badtemp.) gab 16.9 g gelbes Öl. Aus Cyclohexan kristallisierten 10 g des leichtlöslichen Aminoalkohols *XIII*; aus der Mutterlauge wurden 2.5 g *XIV* isoliert. Nach 2maligem Umlösen aus wenig Benzol schmolzen die feinen Nadeln von *XIII* bei 73–75°.

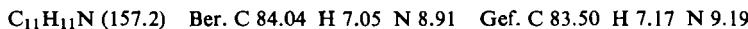


*XIII* löst sich schon in 2 n Essigsäure. HCl in Äther gab ein leichtlösliches Hydrochlorid. Die Lösung in 2 n HCl schied langsam eine farbl. Verbindung ab.

#### *1.2-Trimethylen-indol (XIV)*

a) Aus *XII*: 103 mg Base *XII* wurden mit 10 mg 5-proz. Palladiumkohle in einem Mikrokölbchen, das mit einer Gasbürette verbunden war, erhitzt. Nach 15 Min. bei 195–200° war die Dehydrierung abgeschlossen. Unter 10 Torr gingen 85 mg farbl. Verbindung mit Schmp. 77–78° über.

b) Aus *XIII*: 50 g *VI* wurden, wie oben beschrieben, katalytisch hydriert; die Hochvak.-Dest. lieferte 47 g rohes *XIII*. Dieses wurde in 100 ccm Pyridin mit 45 ccm Acetanhydrid 3 Stdn. bei 20° und 36 Stdn. bei 4° behandelt. Nach Eingießen in 300 ccm Wasser und 40 ccm Eisessig schied sich ein bald kristallisierendes Öl ab. Destillation bei 200° (Badtemp.)/12 Torr und Kristallisation aus Äthanol führte zu 27 g *1.2-Trimethylen-indol* (58% d. Th., bez. auf *VI*) in farbl. Tafeln mit Schmp. 79–80°.



Tiefrote Fichtenspan- und intensiv violette EHRLICH-Reaktion. Rotes *Pikrat*.

*3-(p-Nitrobenzol-azo)-1.2-trimethylen-indol*: 157 mg *XIV* und 160 mg Natriumacetat in 4 ccm Methanol wurden bei 0° mit 185 mg krist. *p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid* in 5 ccm Methanol versetzt, wobei sich 285 mg der roten Azoverbindung (82% d. Th.) ausschieden. Nach Umlösen aus Benzol lag der Schmp. bei 199–201° (Zers.).



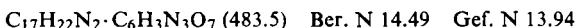
*9-(β-Diäthylamino-äthyl)-fluorazen (XVI)*: 8 g *XI* wurden in 100 ccm absol. Äther unter Lampenstickstoff mit 65 ccm äther. 0.88 m Phenyllithium (1.1 Moläquiv.) bei 0° behandelt. Nach 10 Min. rührten wir in die intensiv gelbe Lösung 7.7 g *1-Chlor-2-diäthylamino-äthan* unter Eiskühlung ein. Nach 15 Min. bei Raumtemp. wurde hydrolysiert. Nach Abtrennen

eines Vorlaufs gingen bei 130—135° (Badtemp.)/0.01 Torr 9 g blaßgelbes Öl über, das nach Redestillation analysiert wurde.



Die klare Lösung in *n* HCl färbte sich rasch dunkel; auch das mit HCl in Äther bereitete Hydrochlorid verharzte rasch. Am Licht Dunkelfärbung.

Das *Pikrat* kristallisierte aus 96-proz. Äthanol und schmolz bei 142—144°.



ALFRED RIECHE, HANS GROSS und EUGEN HÖFT

Über  $\alpha$ -Halogenäther, IV<sup>1)</sup>

Synthesen

aromatischer Aldehyde mit Dichlormethyl-alkyläthern<sup>2,3)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 3. August 1959)

Aromatische Kohlenwasserstoffe geben mit Dichlormethyl-alkyläthern bei Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren in guten Ausbeuten die entsprechenden Aldehyde. Zur Darstellung der Chloräther im Labormaßstab wird ein einfaches Verfahren angegeben.

Für die Gewinnung von aromatischen Aldehyden aus Ameisensäure-Derivaten sind zahlreiche Verfahren bekannt. Die Gattermann-Koch-Reaktion<sup>4)</sup> z. B. verläuft über Komplexverbindungen des Formylchlorids, während L. GATTERMANN<sup>5)</sup> für die Gewinnung von Phenol- bzw. Phenolätheraldehyden von Cyanwasserstoff ausgeht. A. VILSMEIER<sup>6)</sup> verwendet für die Formylierung von Aromaten und Heterocyclen Alkyl- bzw. Aryl-Derivate des Formamids, während K. REIMER und F. TIEMANN<sup>7)</sup> Phenole mit Hilfe von Chloroform in die Aldehyde überführen.

1) III. Mitteil.: A. RIECHE und H. GROSS, Chem. Ber. **92**, 83 [1959].

2) Siehe auch Dissertat. H. GROSS, Univ. Jena 1956, und geplante Dissertat. E. HÖFT, Humboldt-Univ. Berlin 1960.

3) A. RIECHE und H. GROSS, Angew. Chem. **69**, 726 [1957], Vortrag, gehalten auf der Hauptjahrestagung der GDCh in Berlin, Okt. 1957.

4) L. GATTERMANN und J. A. KOCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1622 [1897]; Liebigs Ann. Chem. **347**, 347 [1906]; siehe auch N. N. COUNSE, Org. Reactions **V**, 290 [1949]; O. BAYER in Methoden der organ. Chem. (Houben-Weyl), Bd. 7/1, S. 16.

5) Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1149 [1898]; Liebigs Ann. Chem. **357**, 313 [1907]; siehe auch W. E. TRUCE, Org. Reactions **IX**, 37 [1957].

6) A. VILSMEIER und A. HAACK, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 119 [1927]; A. VILSMEIER, Chemiker-Ztg. **75**, 133 [1951].

7) Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 824, 1268 [1876]; **10**, 1562 [1877].