

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

$C_{17}H_{22}N_2$  (254.4) Ber. N 11.01 Gef. N 10.87

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°.

$C_{17}H_{22}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (483.5) Ber. N 14.49 Gef. N 13.94

## 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.

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

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

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

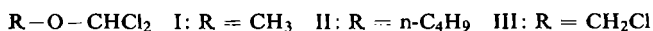
<sup>4)</sup> L. GATTERMANN und J. A. KOCH, Ber. deutsch. chem. Ges. **30**, 1622 [1897]; Liebigs Ann. Chem. **347**, 347 [1906]; siehe auch N. N. CROUNSE, Org. Reactions *V*, 290 [1949]; O. BAYER in Methoden der organ. Chem. (Houben-Weyl), Bd. 7/1, S. 16.

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

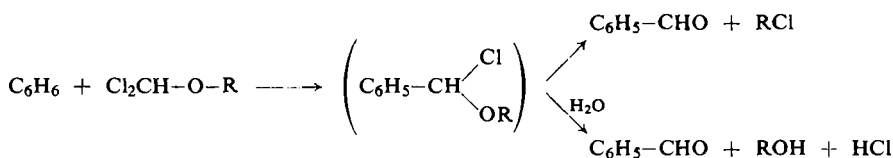
<sup>6)</sup> A. VILSMEIER und A. HAACK, Ber. deutsch. chem. Ges. **60**, 119 [1927]; A. VILSMEIER, Chemiker-Ztg. **75**, 133 [1951].

<sup>7)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **9**, 824, 1268 [1876]; **10**, 1562 [1877].

Ameisensäurederivate von hoher Reaktionsfähigkeit sind auch die Dichlormethyl-alkyläther (Orthoameisensäureester-dichloride)<sup>1-3)</sup>, die sich besonders gut für die Einführung einer Aldehydgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe eignen.



Beim Vermischen von Dichlormethyl-alkyläthern mit einer gekühlten Lösung oder Suspension eines aromatischen Kohlenwasserstoffes und eines Friedel-Crafts-Katalysators ( $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) in Methylenechlorid oder Schwefelkohlenstoff tritt lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein, wobei sich ein öliges oder festes, dunkel gefärbtes Produkt abscheidet. Die Umsetzung ist in etwa 10 Minuten beendet. Aus der mit Eiswasser versetzten Reaktionsmischung lassen sich die entsprechenden Aldehyde isolieren. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Als Zwischenprodukte treten vermutlich Alkoxybenzylchloride auf. Verbindungen dieser Struktur sind, wie F. STRAUS und H. J. WEBER<sup>8)</sup> fanden, sehr instabil. Beim Erwärmen gehen sie, je nach aromatischem Rest, mehr oder weniger leicht unter Abspaltung von Alkylchlorid in die entsprechenden Aldehyde über. Mit Wasser werden sie sehr rasch zu Alkohol, Aldehyd und Salzsäure verseift.

Die Anwendbarkeit der Reaktion wurde an einer großen Zahl von aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Neben alkylierten und arylierten Benzolen und höher anellierten Kohlenwasserstoffen konnten auch Alkylaryläther und Thiophen formyliert werden, wobei im allgemeinen sehr gute Ausbeuten erzielt wurden. Nähere Angaben siehe Übersicht.

Die Umsetzung mit Dichlormethyl-alkyläthern ist der Gattermann-Koch-Reaktion verwandt, hat aber wesentliche Vorteile. Bei der Gattermann-Koch-Reaktion muß sich während der Reaktion aus den gasförmigen Komponenten, Kohlenoxyd und trockenem Chlorwasserstoff, das Ameisensäurechlorid immer wieder neu bilden. Im Dichlormethyl-alkyläther dagegen liegt ein mindestens ebenso reaktionsfähiges Derivat der Orthoameisensäure in bequemer zu handhabender Form fertig vor. Man kommt daher ohne Anwendung von Druck bzw. Kupfer(I)-chlorid mit sehr kurzen Reaktionszeiten aus. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit, das aggressive Aluminiumchlorid durch das wesentlich milder wirkende Titan-tetrachlorid oder Zinn-tetrachlorid zu ersetzen, wodurch auch empfindliche Aldehyde zugänglich sind. Das Dichlormethyl-alkyläther-Verfahren ist der Gattermann-Koch-Synthese auch in der Anwendungsbreite überlegen: Eine ganze Reihe sehr reaktionsfähiger aromatischer Verbindungen, wie z. B. Naphthalin<sup>9)</sup>, Thiophen oder Phenoläther, reagieren überraschenderweise

<sup>8)</sup> Liebigs Ann. Chem. **498**, 101 [1932].

<sup>9)</sup> J. DEWAR und H. O. JONES, J. chem. Soc. [London] **1904**, 216. Nach Amer. Pat. 2485237 [1946], Du Pont, Erfinder: W. F. GRESHAM und G. E. TABET (C. A. **44**, 2027<sup>c</sup> [1950]), läßt sich  $\alpha$ -Naphthaldehyd nach GATTERMANN-KOCH in wasserfreier Flußsäure bei Gegenwart von Bortrifluorid unter Druck in 73-proz. Ausbeute gewinnen.

## Übersicht über die dargestellten Aldehyde

| Reakt.-Produkt                                  | Ausb.<br>in % | Chlor-<br>äther*) | Kat.**)  | Mol.-Verh.<br>KW:Chlor-<br>äther:Kat. | Auf-<br>arb.-<br>Meth. | Daten                                                                                | Nachgewiesen durch folgende Derivate***)                                                                                                                                |
|-------------------------------------------------|---------------|-------------------|----------|---------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Benzaldehyd                                     | 37            | Me                | Al       | 1.2:1:1                               | A                      | Sdp. 178—180°                                                                        | ThS Schmp. 159—161° (Lit. <sup>101</sup> : 158.5—160°)                                                                                                                  |
| <i>o</i> - u. <i>p</i> -Tolylaldehyd            | 80<br>73      | Me<br>Bu          | Ti<br>Ti | 1.2:1:2<br>1:1.2:2                    | A<br>A                 | Sdp. <sub>12</sub> 82—84°                                                            |                                                                                                                                                                         |
| Cuminaldehyd                                    | 69<br>68      | Me<br>Bu          | Ti<br>Ti | 1.2:1:2<br>1.2:1:2                    | A<br>A                 | Sdp. <sub>10</sub> 100—102°<br>(Lit. <sup>111</sup> :<br>Sdp. <sub>10</sub> 103.5°)  | Cuminsäure, Schmp. 117—118°<br>(Lit. <sup>12</sup> : 116—116.5°)<br>ThS Schmp. 144—146.5° (Lit. <sup>101</sup> : 144—145°)                                              |
| 3.4-Dimethyl-<br>benzaldehyd                    | 68            | Bu                | Ti       | 1:1:2                                 | A                      | Sdp. <sub>10</sub> 100—102°<br>(Lit. <sup>13</sup> :<br>Sdp. <sub>22</sub> 115—118°) | 3.4-Dimethyl-benzoesäure, Schmp. 163—164°<br>(Lit. <sup>14</sup> : 166°)<br>Se Schmp. 225—226° (Lit. <sup>15</sup> : 227—228°)                                          |
| Mesitylaldehyd                                  | 85<br>77      | Me<br>Bu          | Ti<br>Ti | 1.2:1:2<br>1:1:2                      | A<br>A                 | Sdp. <sub>12</sub> 115—116°<br>(Lit. <sup>16</sup> :<br>Sdp. <sub>10</sub> 117°)     | 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure,<br>Schmp. 152—154° (Lit. <sup>17</sup> : 152°)<br>Oxim Schmp. 122.5—123.5° (Lit. <sup>18</sup> : 124°)                                     |
| 4-Phenyl-<br>benzaldehyd                        | 64            | Bu                | Ti       | 1:1.2:2                               | B                      | Schmp. 57.5—59°<br>(Lit. <sup>19</sup> : 60°)                                        | 4-Phenyl-benzoesäure, Schmp. 222.5—224°<br>(Lit. <sup>19</sup> : 224—225°)<br>Oxim Schmp. 149—150° (Lit. <sup>20</sup> : 150°)                                          |
| $\alpha$ -Naphthaldehyd                         | 80<br>79      | Me<br>Bu          | Sn<br>Ti | 1:1.5:1.5<br>1:1:2                    | B<br>B                 | Sdp. <sub>14</sub> 155.5—157°<br>(Lit. <sup>21</sup> :<br>Sdp. <sub>12</sub> 152°)   | $\alpha$ -Naphthoesäure, Schmp. 160—161°<br>(Lit. <sup>22</sup> : 160.5—161°)<br>Se Schmp. 222—223° (Lit. <sup>23</sup> : 222°)                                         |
| Fluoren-aldehyd-(2)                             | 62            | Bu                | Sn       | 1:1:2                                 | D                      | Schmp. 86°<br>(Lit. <sup>24</sup> : 90°)                                             | Fluoren-carbonsäure-(2), Schmp. 330—332°<br>(Lit. <sup>24</sup> : 338°)<br>Oxim Schmp. 156—157° (Lit. <sup>24</sup> : 156—157°)                                         |
| Anthracen-<br>aldehyd-(9)                       | 92<br>86      | Me<br>Bu          | Sn<br>Ti | 1:1.5:1.5<br>1:1.2:2                  | C<br>C                 | Schmp. 103—104°<br>(Lit. <sup>24</sup> : 104—105°)                                   | Anthrachinon, Schmp. 284.5—287°<br>(Lit. <sup>24</sup> : 281°) Misch-Schmp. mit authent.<br>Präparat keine Depression<br>Ph Schmp. 205—207° (Lit. <sup>24</sup> : 207°) |
| Phenanthrenaldehyd                              | 66            | Bu                | Sn       | 1:1:2                                 | D                      | Schmp. 98.5—99.5°                                                                    |                                                                                                                                                                         |
| Pyrenaldehyd                                    | 88            | Bu                | Ti       | 1:1.2:2                               | C                      | Schmp. 125—127°                                                                      |                                                                                                                                                                         |
| <i>o</i> - u. <i>p</i> -Methoxy-<br>benzaldehyd | 75<br>77      | Me<br>Bu          | Ti<br>Ti | 1.2:1:2<br>1:1:2                      | A<br>A                 | Sdp. <sub>13</sub> 118—120°                                                          |                                                                                                                                                                         |

## Übersicht über die dargestellten Aldehyde (Fortsetzung)

| Reakt.-Produkt                    | Ausb.<br>in % | Chlor-<br>äther*) | Kat.**)  | Mol.-Verh.<br>KW: Chlor-<br>äther: Kat. | Auf-<br>arb.-<br>Meth. | Daten                                                                                                 | Nachgewiesen durch folgende Derivate***)                                                                             |
|-----------------------------------|---------------|-------------------|----------|-----------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Veratrumaldehyd                   | 60            | Bu                | Sn       | 1.2:1:2                                 | B                      | Sdp. 0.01: 106–112°<br>Schmp. 41–42.5°<br>(Lit. 26): 179–181.5°<br>Se Schmp. 179–180° (Lit. 27): 181° | Veratrumensäure, Schmp. 179.5–181°<br>(Lit. 26): 179–181.5°<br>Se Schmp. 179–180° (Lit. 27): 181°                    |
| 2-Methoxy-5-nitro-<br>benzaldehyd | 62 †)         | Me                | Al       | 1:2:1                                   | s. Vers.-<br>teil      | Schmp. 87–88°<br>(Lit. 28): 89–90°                                                                    | 5-Nitro-salicylsäure-methyläther<br>Schmp. 158–159° (Lit. 29): 161°<br>Oxim Schmp. 181–183° (Lit. 30): 183°          |
| 2-Methoxy-naphth-<br>aldehyd-(1)  | 88            | Me                | Sn       | 1:1.5:1.5                               | C                      | Schmp. 82–83.5°<br>(Lit. 31): 83°                                                                     | 2-Methoxy-naphthoesäure-(1)<br>Schmp. 175–176° (Zers.) (Lit. 32): 176° Zers.<br>Oxim Schmp. 152–153° (Lit. 33): 154° |
| Thiophen-<br>aldehyd-(2)          | 90<br>86      | Me<br>Bu          | Sn<br>Sn | 1.2:1:1.5<br>1:1:2                      | A<br>A                 | Sdp. 13 78.5–79.5°<br>(Lit. 34):<br>Sdp. 1.1 44–45°                                                   | Thiophen-carbonsäure-(2), Schmp. 127–128°<br>(Lit. 34): 129–130°<br>ThS Schmp. 186–188° (Lit. 34): 186–187°          |

\*) Me = Dichlormethyl-methyläther, Bu = Dichlormethyl-butyläther

\*\*) Al = AlCl<sub>3</sub>, Ti = TiCl<sub>4</sub>, Sn = SnCl<sub>4</sub>

\*\*\*) ThS = Thiosemicarbazon, Se = Semicarbazon, Ph = Phenylhydrazon

†) Ausbeute unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen *p*-Nitro-anisols

- 10) J. BERNSTEIN, H. L. YALE, K. LOSEE, M. HOLSING, J. MARTINS und W. A. LOTT, J. Amer. chem. Soc. 73, 907 [1951].
- 11) KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck (Leipzig) 1885, S. 86.
- 12) H. N. STEPHENS, J. Amer. chem. Soc. 48, 1826 [1926].
- 13) P. HÉBERT, Bull. Soc. chim. France (4) 27, 51 [1920].
- 14) E. LELLMANN und E. BENZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2115 [1891].
- 15) K. AUWERS und A. KÖCKRITZ, Liebigs Ann. Chem. 352, 303 [1907].
- 16) L. BOUVEAULT, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 124, 157 [1897].
- 17) P. JANNASCH und M. WEILER, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 3447 [1894].
- 18) A. HANTZSCH und A. LUCAS, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 746 [1895].
- 19) D. H. HEY, J. chem. Soc. [London] 1931, 2476.
- 20) C. MUSANTE und V. PARRINI, Gazz. chim. ital. 80, 868 [1950].
- 21) H. RUPE und F. BECHERER, Helv. chim. Acta 6, 883, 887 [1923].
- 22) A. KAILAN, Mh. Chem. 28, 1069 [1907].
- 23) H. STEPHEN, J. chem. Soc. [London] 127, 1877 [1925].
- 24) L. E. HINKEL, E. E. AYLING und J. H. BEYNON, J. chem. Soc. [London] 1936, 339.
- 25) J. R. JOHNSON und H. B. STEVENSON, Org. Syntheses 16, 92 [1936].
- 26) J. HOUBEN und W. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1769 [1927].
- 27) F. E. KING und Ph. L'ECUYER, J. chem. Soc. [London] 1937, 427.
- 28) A. SCHNELL, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 1382 [1884].
- 29) J. L. SIMONSEN und M. G. RAU, J. chem. Soc. [London] 111, 228 [1917].
- 30) O. L. BRADY und L. B. MANJUNATH, J. chem. Soc. [London] 125, 1066 [1924].
- 31) R. ADAMS und E. MONTGOMERY, J. Amer. chem. Soc. 46, 1521 [1924].
- 32) L. ROUSSET, Bull. Soc. chim. France (3) 17, 311 [1897].
- 33) O. L. BRADY und R. F. GOLDSTEIN, J. chem. Soc. [London] 1927, 1962.
- 34) E. CAMPAIGNE und W. L. ARCHER, J. Amer. chem. Soc. 75, 989 [1953].

nicht nach Gattermann-Koch, während hier gute Aldehydausbeuten erzielt werden konnten (s. Übersicht). Auch Nitroanisol kann mit Dichloräther formyliert werden.

Im Falle der Umsetzung von Toluol oder Anisol konnten neben den *p*- auch die *o*-Aldehyde nachgewiesen werden. Beim Tolylaldehyd, der in einer Ausbeute von 80% entsteht, wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und anschließende Trennung der Phthalsäuren gefunden, daß das Isomerengemisch mindestens 60% *p*-Verbindung enthält. Bei den übrigen Umsetzungen wurde das Auftreten von isomeren Aldehyden nicht weiter verfolgt, da stets in guten Ausbeuten und in hoher Reinheit die Derivate der in der Übersicht verzeichneten Aldehyde gewonnen wurden. Die Stellung der Aldehydgruppe bei Phenanthren- und Pyrenaldehyd wurde bisher nicht bestimmt.

Die Ausbeuten an Aldehyden sind von der Art des eingesetzten Chloräthers abhängig. Von den untersuchten Chloräthern erwiesen sich Dichlormethyl-methyl- (I,  $R = CH_3$ ) und -butyläther (II,  $R = n-C_4H_9$ ) als gleichermaßen gut anwendbar. Dagegen ist der Dichlormethyl-chlormethyläther (III,  $R = CH_2Cl$ ) für diese Synthese weniger geeignet, weil er langsamer reagiert und zu Verharzungen Anlaß gibt. Grundsätzlich sind auch Dichlormethyl-alkyläther mit anderen Alkylresten für diese Reaktion verwendbar. Auf die Untersuchung von Dichlormethyl-äthyl- und -propyläther wurde jedoch verzichtet, da deren Reindarstellung nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren Schwierigkeiten macht. Das als Nebenprodukt entstehende Phosphoroxychlorid ist nur sehr schwierig destillativ abtrennbar.

Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in vorstehender Übersicht zusammengestellt.

Über Formylierungen mit Dichlormethyl-alkyläthern ist in der Literatur bisher nur von H. FISCHER und Mitarbb.<sup>35)</sup> berichtet worden. Er verwendete ein aus Äthylformiat und Phosphorpentachlorid gewonnenes Gemisch von Phosphoroxychlorid und Dichlormethyl-äthyläther in 100fachem Überschuß in Gegenwart von Zinntetrabromid zur Formylierung von Porphyrin-Derivaten. Die Reaktion ist dann nicht weiter untersucht worden.

Der bisher noch nicht beschriebene Dichlormethyl-butyläther (II,  $R = n-C_4H_9$ ) wurde in Anlehnung an das Verfahren von H. FISCHER<sup>35)</sup> nach



rein erhalten. Er stellt eine farblose, wasserempfindliche Flüssigkeit dar, die, vor Feuchtigkeit geschützt, längere Zeit haltbar ist. Nach dem gleichen Verfahren ist auch Dichlormethyl-methyläther im Labormaßstab zugänglich. Für die Herstellung kleinerer Mengen Aldehyde ist es am einfachsten, die Dichlormethyl-alkyläther aus Ameisensäureester herzustellen. Das neue Aldehyd-Verfahren ist aber auch technisch anwendbar, wenn der Dichlormethyl-methyläther eingesetzt wird und dieser durch Chlorieren von Monochlordimethyläther nach dem an anderer Stelle beschriebenen Kreisprozeß<sup>1,36)</sup> gewonnen wird.

<sup>35)</sup> H. FISCHER und A. SCHWARZ, Liebigs Ann. Chem. **512**, 239 [1934]; H. FISCHER und L. BEER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **244**, 31 [1936]; H. FISCHER und G. WECKER, ebenda **272**, 14 [1942].

<sup>36)</sup> A. RIECHE und H. GROSS, Chem. Techn. **10**, 515 [1958]; H. GROSS, ebenda **10**, 659 [1958].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Aldehyde aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Dichlormethyl-alkyläthern*

(Nähere Angaben über Katalysator usw. s. Übersicht)

Der aromatische Kohlenwasserstoff (ca. 0.1 Mol) wird in 50–70 ccm Methylenchlorid oder Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und mit 0.1–0.2 Mol Katalysator versetzt. In rascher Tropfenfolge gibt man unter Rühren 0.1–0.2 Mol Dichlormethyl-alkyläther zu. Die Reaktion beginnt meist sofort unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung, wobei sich dunkle, ölige bzw. feste Produkte ausscheiden. Man rührt dann ohne Kühlung weiter, bis die Chlorwasserstoffentwicklung merklich nachgelassen hat (ca. 5–15 Minuten), gießt den Kolbeninhalt auf Eis und wäscht die organische Phase mit Wasser, Hydrogencarbonatlösung und nochmals mit Wasser. Die weitere Aufarbeitung richtet sich nach der Art des Aldehyds.

*Methode A:* Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, der Aldehyd aus dem Destillat mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Phase nach Trocknung durch Destillation aufgearbeitet.

*Methode B:* Die Lösung des Aldehyds wird getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. 4-Phenyl-benzaldehyd wurde nach Destillation i. Hochvak. aus Benzin umkristallisiert.

*Methode C:* Wie B, nur wird der Rückstand umkristallisiert, und zwar Anthracenaldehyd aus verd. Essigsäure, 2-Methoxy-naphthaldehyd aus Benzin und Pyrenaldehyd aus Alkohol.

*Methode D:* Das Methylenchlorid wird durch Abdampfen entfernt, der Rückstand in wenig Äther aufgenommen und mit überschüssiger Hydrogensulfidlösung 12 Stdn. geschüttelt. Dann wird die Hydrogensulfidverbindung abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und durch kurzes Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung zerlegt. Der Aldehyd wird in Äther aufgenommen, der Äther verdampft und der Rückstand aus Benzin (Sdp. 70–80°) (Fluorenaldehyd) bzw. Methanol (Phenanthrenaldehyd) umkristallisiert.

Bei 2-Methoxy-5-nitro-benzaldehyd arbeitet man in Schwefelkohlenstoff; Reaktionszeit ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. Beim Schütteln mit Eiswasser scheidet sich ein Teil des Aldehyds aus. Man wäscht die organische Phase wie oben und treibt nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs nicht umgesetztes Nitroanisol mit Wasserdampf über. Der Rückstand wird aus Wasser bzw. Methanol umkristallisiert.

Die in der Übersicht aufgeführten Ausbeuten beziehen sich auf einmal fraktionierte oder umkristallisierte Produkte und sind jeweils auf die im Mol.-Verhältnis 1 angewandte Komponente berechnet.

Zur näheren Charakterisierung werden die Aldehyde in ein Derivat bzw. durch Oxydation mit Silberoxyd<sup>37)</sup> oder mit Kaliumpermanganat<sup>19)</sup> in die entsprechenden Carbonsäuren übergeführt. Im Falle des Anthracenaldehyds wurde durch Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd Anthrachinon<sup>24)</sup> gewonnen.

*Dichlormethyl-butyläther (II):* 410 g (1.97 Mol) *Phosphorpentachlorid* versetzt man unter Kühlung und Rühren in rascher Tropfenfolge mit 232 g (2.27 Mol) *Ameisensäure-butylester*, erwärmt so lange, bis alles *Phosphorpentachlorid* gelöst ist, und anschließend noch 15 Min.

<sup>37)</sup> E. CAMPAIGNE und W. M. LE SUER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1555 [1948]; F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 656 [1942].

auf 60°. Das Reaktionsprodukt wird durch Vakuumdestillation über eine Kolonne vom Phosphoroxychlorid getrennt. Sdp.<sub>15</sub> 48–49°, Ausb. 180 g (58% d. Th.).

$n_D^{20}$ : 1.4392,  $d_4^{20}$ : 1.115 Ber. *MR* 36.95 Gef. *MR* 37.05

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O (157.0) Ber. Cl 45.17 Gef. Cl 45.19

*Dichlormethyl-methyläther (I)*: 60 g (1 Mol) *Ameisensäure-methylester* werden mit 170 g (0.82 Mol) *Phosphorpentachlorid*, wie vorher beschrieben, umgesetzt. Das Reaktionsgemisch destilliert man zunächst ohne Kolonne i. Vak. ab, wobei die Vorlage mit Kohlensäure/Aceton auf –60° gekühlt wird. Das Phosphoroxychlorid/Dichloräther-Gemisch wird dann destillativ über eine Kolonne bei gutem Rücklauf getrennt. Sdp. 85–87°, Ausb. 56.6 g (60% d. Th.).

*Bestimmung des Gehaltes an p-Tolylaldehyd im Isomerengemisch*: 1.35 g Tolylaldehyd wurden in verd. Natronlauge suspendiert und bei 100° so lange mit 5-proz. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Färbung längere Zeit bestehen blieb. Aus der von Mangandioxyd-hydrat filtrierten Lösung wurden die Carbonsäuren durch Ansäuern ausgefällt. Zur Entfernung der Phthalsäure wurde mit 100 ccm Wasser ausgekocht und heiß abfiltriert. Der Rückstand bestand aus Terephthalsäure (1.11 g = 60% d. Th.). Terephthalsäure-dimethylester Schmp. 139–140°.

Aus den Filtraten der Terephthalsäure ließ sich nach Ansäuern Phthalsäure isolieren (Schmp. 190–191° im verschmolzenen Rohr). Anil, Schmp. 205–206°.

*Nachweis der o-Verbindung im Isomerengemisch der Methoxybenzaldehyde*: Das Isomerengemisch wurde in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu einem Gemisch der Methoxycarbonsäuren oxydiert. Dann wurde durch 3stdg. Kochen mit Bromwasserstoffsäure/Eisessig entmethyliert und die *o*- und *p*-Hydroxybenzoesäuren nach H. DORN und W. TREIBS<sup>38)</sup> getrennt und bestimmt. *p*-Hydroxy-benzoesäure Schmp. 212–213° und *o*-Hydroxy-benzoesäure Schmp. 156–157°.

<sup>38)</sup> Chem. Ber. 88, 842 [1955].