Orthoamide, LXIII [1]. Tris(dichlormethyl)amin, ein neues breit anwendbares Formylierungsmittel für Aromaten*

Orthoamides, LXIII [1]. Tris(dichloromethyl)amine, a New Formylating Reagent for Aromatic Compounds of Wide Scope

Willi Kantlehner[a,b], Markus Wezstein[a], Ralf Kreß[b], Franziska Zschach[a], Jens Vetter[a], Georg Ziegler[a], Jochen Mezger[a], Edmont V. Stoyanov[a], Alain Goeppert[a,c], and Jean Sommer[c]

[a] Fachbereich Chemie/Organische Chemie, Fachhochschule Aalen, Beethovenstr. 1, D-73430 Aalen
[b] Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart
[c] Université Louis Pasteur UMR7513 Laboratoire de Physico-Chimie des Hydrocarbures, 4 Rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg-Cedex

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Kantlehner. Fax +49(0)7361-576250.
E-mail: willi.kantlehner@htw-aalen.de

Z. Naturforsch. **61b,** 448 – 463 (2006); eingegangen am 25. Januar 2006

Herrn Professor Dr. Gerhard Simchen zum 75. Geburtstag gewidmet

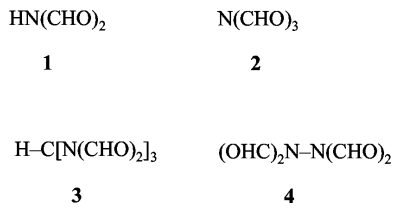
The reagent system formed from tris(dichloromethyl)amine (**5**) and aluminium chloride allows the formylation of aromatic compounds. The scope of the method is comparable with that of the Olah formylation and the Groß-Rieche procedure, since benzene and even chlorobenzene can be formylated. One formyl group is transferred from **5** to the aromatic nucleus. In order to find optimal reaction conditions, the molar amounts of aromatic compounds, **5** and aluminum chloride were varied as well as reaction temperatures and solvents. The activation of **5** with other Lewis acids is also described.

Key words: Tris(dichloromethyl)amine, Aromatic Aldehydes, Formylation, Electrophilic Aromatic Substitution

Einleitung

In mehreren Arbeiten haben wir über das Formylierungspotential von Oligoformylamin-Derivaten, wie z. B. Diformamid (**1**) [2, 3], Triformamid (**2**) [2, 3], Tris(diformylamino)methan („Formylaalen“) (**3**) [2, 4, 5] und N,N,N',N'-Tetraformylhydrazin (**4**) [2, 6] berichtet (Schema 1). In einem Übersichtsartikel zu diesem Thema wird auch das Formylierungsvermögen des Tris(dichlormethyl)amins (**5**), das Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, kurz beschrieben [2].

Über die Chemie von **5** ist erstaunlich wenig bekannt. Die Verbindung kann als ein Derivat des N,N-Dimethylformamid-chlorids (N,N-Dimethyl-chlormethyleniminiumchlorid) (**6**) aufgefasst werden und sie ist auch durch Photochlorierung von **6**



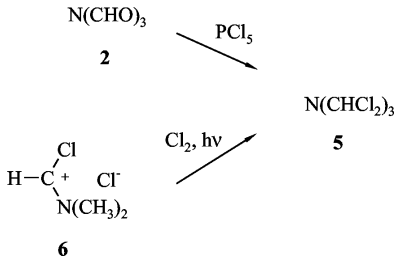
Schema 1.

erhältlich (Schema 2) [7]. Das Iminiumchlorid **6** ist durch Umsetzung von Phosgen mit N,N-Dimethylformamid [7, 8] zugänglich. Die Chlorierung von N,N-Dimethylthioformamid führt ebenfalls zum Tris(dichlormethyl)amin – allerdings wurde für diese Methode keine Arbeitsvorschrift mitgeteilt [7]. Tris(dichlormethyl)amin (**5**) entsteht auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Triformamid (**2**) mit guten Ausbeuten [9].

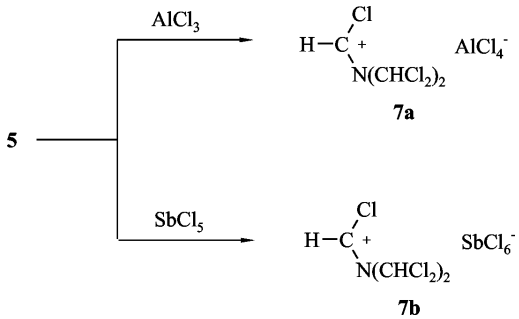
Bekanntlich agieren bei der außerordentlich breit anwendbaren Vilsmeier-Haack-Reaktion als Formylierungsmittel Iminiumsalze vom Typ **6** [10, 11]. Wie

* Die Ergebnisse wurden teilweise bei der 7. Tagung über Iminiumsalze (ImSaT-7), Bartholomä/Ostalb, 6. – 8. September 2005, vorgestellt.

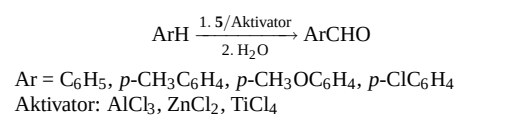
0932–0776 / 06 / 0400–0448 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



Schema 2.



Schema 3.



Schema 4.

die Kristallstrukturanalyse zeigt, liegt Tris(dichlormethyl)amin (**5**) nicht in ionisierter Form vor [12]. Starke Lewis-Säuren wie Aluminiumchlorid oder Antimonpentachlorid überführen jedoch **5** in Iminiumsalze **7a** und **7b** [9] (Schema 3).

Salze dieses Typs sollten ein höheres Formylierungsvermögen besitzen als die konventionellen Vilsmeier-Haack-Addukte, da die positive Ladung bei den Iminiumsalzen wie z. B. **6** überwiegend am Stickstoffatom, in den Kationen der Salze **7a** und **7b** hingegen – als Folge des –I-Effektes der am Stickstoffatom gebundenen Dichlormethylgruppen – vorwiegend am Kohlenstoffatom lokalisiert sein dürfte. Im Einklang mit dieser Vorstellung reicht die Elektrophilie des klassischen Vilsmeier-Haack-Addukts aus DMF/$POCl_3$ nicht für die Formylierung von Toluol aus [3]. Es sollte jetzt untersucht werden, ob **5** durch Lewis-Säuren soweit aktivierbar ist, dass auch Toluol und noch reaktionsträgere Aromaten im Sinne einer elektrophilen Aromatensubstitution angegriffen werden und so aromatische Aldehyde zugänglich werden (Schema 4).

Ergebnisse und Diskussion

*a) Formylierungsversuche mit dem System Tris(dichlormethyl)amin (**5**)/Aluminiumchlorid*

An Hand der Formylierung von Toluol, Benzol, Chlorbenzol und Benzonitril wurde versucht, die Reaktivität des Systems **5**/Aluminiumchlorid abzustecken. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Dazu ermittelten wir zunächst am Beispiel der Formylierung von Toluol, welches Stoffmengenverhältnis Aromat/**5**/$AlCl_3$ hohe Aldehydausbeuten liefert. Bei den Versuchen wurde, wenn nichts anderes vermerkt, Aluminiumchlorid in Toluol vorgelegt und **5** portionsweise zugegeben. Der Vergleich der Ergebnisse (Versuche 2 und 3, Tab. 1) zeigt, dass die Anwendung eines Stoffmengenverhältnisses (**5**/$AlCl_3$) von *ca.* 1 : 4 zu akzeptablen Aldehydausbeuten führt, wogegen die Wahl eines Stoffmengenverhältnisses (**5**/$AlCl_3$) 1 : 1.5 eine deutlich geringere Aldehydausbeute liefert. Allerdings sollte bei Verwendung des reaktiven Systems (**5**/$AlCl_3$ = 1 : 4) die Reaktionszeit 12 h nicht wesentlich übersteigen, da sonst die Aldehydausbeuten stark abnehmen. So sinkt bei der Umsetzung die Aldehydausbeute von 40 auf 22 %, wenn die Reaktionszeit von 12 auf 48 h verlängert wird (Versuche 1 und 3, Tab. 1). Vermutlich erfolgt unter solchen Bedingungen die Weitereaktion der gebildeten Zwischenstufe, deren Hydrolyse den Aldehyd liefert, mit weiterem Toluol zu höheren Kondensationsprodukten.

Besonders auffallend ist daher die hohe Aldehydausbeute bei Versuch Nr. 4. Dabei wurde das Toluol zunächst mit **5** und dann erst mit $AlCl_3$ versetzt. Offenbar spielt die Reihenfolge der Zugabe von **5** und $AlCl_3$ eine wichtige Rolle bei der Aldehydsynthese. Möglicherweise hängt die Bildung (die Art und Stabilität) der reaktiven Addukte aus **5** und Aluminiumchlorid stark von der Vorgehensweise ab. Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionspartner beeinflusst auch bei der Formylierung von Anisol mit N,N,N',N'-Tetraformylhydrazin (**4**) die Aldehydausbeuten stark [5]. Um auszuschließen, dass unter den angewendeten Bedingungen die aus **5** und Aluminiumchlorid entstehenden Addukte teilweise zerfallen, bevor der Aromat angegriffen wird, wurde eine Umsetzung mit Toluol und **5**/$AlCl_3$ (Stoffmengenverhältnis 1 : 1.25) in Toluol bei einer Temperatur von −50 °C begonnen und bei 10 °C nach 20 h abgebrochen. Die Versuchsdurchführungen unterschieden sich (Versuche 5, 5A, Tab. 1) nur durch die Reihenfolge der Zugabe

Versuch Nr.	Aromat (Stoffmengenverhältnis Aromat/**5**/$AlCl_3$)	Reaktionsbed. Temp. [°C]/Zeit [h]	Produkt	Ausb. [%]
1	Toluol (20.3 : 1 : 3.6)	0 (0.5 h) → 20/48	Tolylaldehyd ($o : p \approx 1 : 4$)	22
2	Toluol (8.3 : 1 : 1.5)	5 (0.5 h) → 20/12 und 70/4	Tolylaldehyd[a]	29
3	Toluol (20.3 : 1 : 4.3)	5 (0.5 h) → 20/12	Tolylaldehyd ($o : p \approx 1 : 4$)	40[c]
3A	Toluol (1 : 4.3)	0 → 18/12	Tolylaldehyd ($o : p \approx 1 : 4$)	30
4	Toluol (10.6 : 1 : 4)[b]	0 (0.5 h) → 20/12	Tolylaldehyd[a]	78
4A	Toluol (20.3 : 1 : 4.3)[b]	−15 → 18/12	Tolylaldehyd[a]	52
5	Toluol (13.9 : 1 : 1.25)	−50 → 10/20	Tolylaldehyd[a]	42
5A	Toluol (13.9 : 1 : 1.25)[b]	−50 → 10/20	Tolylaldehyd[a]	48
6	Benzol (20.1 : 1 : 3)	5 → 20/14 d	Benzaldehyd	13.5
7	Benzol (14.3 : 1 : 4.3)	5 → 20/12	Benzaldehyd	57.5
8	Chlorbenzol (12.6 : 1 : 4.1)	0 → 20/12	*p*-Chlorbenzaldehyd	28.6
9	Benzonitril (24 : 1 : 4.5)	0 → 60/24 und 100/12	—	—

Tab. 1. Formylierung von Aromaten mit dem System Tris(dichlormethyl)amin (**5**)/Aluminiumchlorid im überschüssigen Aromaten als Lösungsmittel.

[a] Isomerenverhältnis o/p = nicht bestimmt; [b] Aromat und **5** werden vorgelegt und das Aluminiumchlorid zugegeben; [c] bei dem Versuch wurde nahezu die Hälfte des eingesetzten Toluols zu einem farblosen, etherlöslichen Feststoff umgesetzt, der nicht weiter untersucht wurde.

des $AlCl_3$. Bei den Reaktionen wurden überraschenderweise Aldehydausbeuten von 42 bzw. 48 % erzielt (Versuche Nr. 5, 5A, Tab. 1). Offenbar spielt bei sehr tiefen Temperaturen die Reihenfolge der Zugabe von **5** bzw. $AlCl_3$ keine entscheidende Rolle. Weitere Untersuchungen werden klären, ob sich durch die Temperaturabsenkung allgemein die erforderlichen Lewis-Säuremengen ohne Ausbeuteverluste so deutlich reduzieren lassen.

Das Ergebnis des Versuchs 7 (Tab. 1) zeigt, dass selbst Benzol mit beachtlichen Ausbeuten (57.5 %) durch das System **5**/$AlCl_3$ (Stoffmengenverhältnis 1 : 4.3) formyliert wird. Das Ergebnis des Versuchs 6 erhärtet erneut den Befund, dass allzu lange Reaktionszeiten die Aldehydausbeuten dramatisch reduzieren können. Mit dem Reagenz **5**/$AlCl_3$ (Stoffmengenverhältnis 1 : 3), das mit dem des Systems aus Versuch 6 vergleichbar ist (Stoffmengenverhältnis 1 : 4.3), wird nach 14tägiger Reaktionszeit nur noch eine Aldehydausbeute von 13.5 % erzielt.

Der bei den Versuchen 1, 3, 3A erhaltene Tolylaldehyd stellt ein Isomerengemisch dar, das zu *ca.* 20 % aus *o*-Tolylaldehyd und 80 % *p*-Tolylaldehyd besteht. Der relativ hohe Anteil des *o*-Produktes im Gemisch weist auf die große elektrophile Reaktivität des Systems **5**/$AlCl_3$ (Stoffmengenverhältnis 1 : 4) hin. Die hohe Reaktivität des Formylierungssystems **5**/$AlCl_3$ (Stoffmengenverhältnis 1 : 4.1) ermöglicht sogar die Formylierung von Chlorbenzol mit respektablen Ausbeuten. Das System ist daher bezüglich seiner Anwendungsbreite vergleichbar mit dem von Olah eingeführten Reagenz aus Formylfluorid/Bortrifluorid, das bei der Formylierung von Benzol bzw. Chlorbenzol Aldehydausbeuten von 56 bzw. 43 % liefert [12].

Die Formylierung von Benzonitril durch **5**/$AlCl_3$ unterbleibt sehr wahrscheinlich (Versuch 9, Tab. 1), weil die Nitrilgruppe bzw. das Addukt aus Aluminiumchlorid und der Nitrilgruppe den Phenylrest so stark desaktivieren, dass ein elektrophiler Aromatenangriff durch **5**/$AlCl_3$ nicht mehr möglich ist.

Um zu prüfen, ob die im kleinen Maßstab gewonnenen Ergebnisse sich auch auf „makroskopische“ Ansätze übertragen lassen, wurden die Tolylaldehydsynthese im 1.2 molaren Maßstab durchgeführt. Aus Gründen der besseren Handhabbarkeit wurde gegenüber dem Versuch Nr. 4, Tab. 1 die Reihenfolge der Zugabe von Aluminiumchlorid und **5** vertauscht und auch die Aluminiumchloridmenge reduziert (Stoffmengenverhältnis Toluol/**5**/$AlCl_3$ = 9 : 1 : 2.7). Unter diesen Umständen wurde ein Tolylaldehydgemisch mit 67 % Ausbeute erhalten, das zu 92.5 % aus *p*- und zu 7.5 % aus *o*-Tolylaldehyd bestand.

Tab. 2. Formylierung von Anisol mit Tris(dichlormethyl)amin (**5**) in Anisol unter Variation der Stoffmenge des Zinkchlorids und der Reaktionsbedingungen.

Versuch Nr.	Mengenverhältnis Anisol/**5**/$ZnCl_2$	Reaktionsbed. Temp. [°C]/Zeit [h]	Ausbeute[a] [%]	*o*/*p*-Verhältnis
1	16.6 : 1 : 1	0/1 und 20/18	21[b]	1 : 9
2	16.6 : 1 : 2	0/1 und 20/18	28	1 : 10
3	16.6 : 1 : 3	0/1 und 20/18	21	1 : 8
4	16.6 : 1 : 0.12	60 – 65/3	6.2[b]	1 : 19
5	16.6 : 1 : 1	60 – 65/3	56	1 : 19
6	16.6 : 1 : 2	55 – 60/3	62.5	1 : 24
7	16.6 : 1 : 3	60 – 65/3 und 20/18	63	1 : 19

[a] Berechnet unter der Annahme, dass Tris(dichlormethyl)amin (**5**) eine Formylgruppe überträgt; [b] gereinigt durch Chromatographie an Kieselgel 60 (Petrolether/Essigsäureethylester 80 : 20).

b) Formylierungsversuche mit dem System Tris(dichlormethyl)amin (**5**)*/Zinkchlorid. Einfluss der Aktivatormenge und der Reaktionstemperatur*

Anhand der zu Anisaldehyd führenden Umsetzung von Tris(dichlormethyl)amin (**5**) mit Anisol in Gegenwart von Zinkchlorid wurde versucht, die optimale Aktivatormenge zu ermitteln. Da Zinkchlorid eine wesentlich schwächere Lewis-Säure ist als Aluminiumchlorid, galt es herauszufinden, ob die verminderte Lewis-Acidität und die damit zu erwartende geringe Reaktivität des Systems **5**/$ZnCl_2$ durch höhere Reaktionstemperaturen kompensiert werden kann. Dazu wurde Anisol, das als Substrat und Lösungsmittel fungierte, bei einer Versuchsreihe mit Tris(dichlormethyl)amin im Temperaturbereich von 0 bis 20 °C während 18 h in Gegenwart steigender Zinkchloridmengen umgesetzt, zum anderen wurden dieselben Umsetzungen während 3 h bei Temperaturen zwischen 55 und 65 °C durchgeführt. Die dabei erzielten Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

Die Ergebnisse der Versuche 1 – 3 (Tab. 2) zeigen, dass sich mit dem System **5**/$ZnCl_2$ Anisaldehyd mit nur mäßigen Ausbeuten herstellen lässt, wenn bei niedrigen Reaktionstemperaturen (20 °C) gearbeitet wird. Auffallend ist, dass die Aldehydausbeute sich nur geringfügig ändert, wenn das Stoffmengenverhältnis **5**/$ZnCl_2$ von 1 : 1 über 1 : 2 zu 1 : 3 verändert wird. Aus den Resultaten der Versuche 5 – 7 in Tab. 2 folgt, dass bei Verwendung des Systems **5**/$ZnCl_2$ die Aldehydausbeuten im Wesentlichen von der Reaktionstemperatur und nicht von der Zinkchlorid-Menge bestimmt werden, solange ein Stoffmengenverhältnis (**5**/$ZnCl_2$) von 1 : 1 nicht unterschritten wird. Offenbar kann die geringere Reaktivität der Addukte aus **5** und $ZnCl_2$ durch Temperaturerhöhung ausgeglichen werden, was seinen Niederschlag in ziemlich guten Aldehydausbeuten findet. Der positive Einfluss höherer Reaktionstemperaturen kommt aber nur zur Geltung, wenn das Stoffmengenverhältnis **5**/$ZnCl_2$ nicht wesentlich größer als 1 ist. Bei dem Versuch 4 hatte dieses Verhältnis aber einen Wert von *ca.* 8 : 1, so dass auch bei höheren Reaktionstemperaturen nur geringe Aldehydausbeuten erzielt werden. Bemerkenswerterweise ist die Regioselektivität der Formylierung mit dem System **5**/$ZnCl_2$ höher, wenn Reaktionsbedingungen gewählt werden, die zu größeren Ausbeuten führen (vgl. Versuche 1 – 3 mit den Versuchen 5 – 7).

c) Einfluss von Lösungsmitteln auf den Verlauf der Formylierung von Anisol mit dem System Tris(dichlormethyl)amin (**5**)*/Zinkchlorid*

Der Verlauf elektrophiler Aromatensubstitutionen wird nicht unwesentlich durch die Art der verwendeten Lösungsmittel beeinflusst. Ferner kann man nicht immer – vor allem bei teuren Substraten – den Aromaten im Überschuss als Lösungsmittel einsetzen. Es sollte deshalb eine Reihe sehr unterschiedlicher Solventien im Hinblick auf ihre Eignung als Lösungsmittel bei Formylierungsreaktionen mit **5** untersucht werden. Da die Lewis-Acidität von Zinkchlorid nicht allzu hoch ist, konnten in die Untersuchung auch Lösungsmittel wie z. B. Acetonitril oder Chloroform einbezogen werden, die mit stärkeren Lewis-Säuren wie $AlCl_3$ sehr stabile oder sogar gegenüber Aromaten reaktive Addukte bilden. Als Modellreaktion wurde deshalb die Umsetzung des Systems Tris(dichlormethyl)amin (**5**)/Zinkchlorid (Stoffmengenverhältnis 1 : 1.25) mit Anisol bei 65 °C (Reaktionszeit 3 h) herangezogen. Die Ansätze wurden hydrolytisch aufgearbeitet. In den so erhaltenen Reaktionsgemischen wurden die Aldehydausbeuten gaschromatographisch bestimmt. Bei zwei Beispielen wurden die Ansätze auch destillativ aufgearbeitet. Die Ergebnisse der Studie finden sich in Tab. 3.

Die Aldehydbildung unterbleibt in N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff und auch in Pyridin (Versuche 1 und 2, Tab. 3), was nicht weiter verwundert, da diese Lösungsmittel eine hohe Lewis-Basizität aufweisen. Das Zinkchlorid wird durch sie in Form stabiler Addukte gebunden werden, so dass es für die Aktivierung von **5** nicht mehr verfügbar ist.

Es darf angenommen werden, dass die konstitutionell unbekannten Addukte aus **5** und Zinkchlorid stark polaren oder sogar ionischen Charakter haben. Von da-

Tab. 3. Lösungsmitteleinfluss auf den Verlauf der Formylierung von Anisol mit dem System Tris(dichlormethyl)amin(**5**)/$ZnCl_2$ (Stoffmengenverhältnis 1 : 1.25) (siehe Fußnoten für Reaktionsbedingungen).

Versuch Nr.	Lösungsmittel	Anisaldehyd Ausbeute [%][1]	o/p-Verhältnis
1	N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff[a]	0	—
		0	—
2	Pyridin[a]	0	—
3	Trimethylborat[a]	0.5	1 : 12
4	Hexan[b]	2.8	1 : 16.5
5	Tetrachlormethan[c]	3.6	1 : 23
6	Chloroform[d]	4.3	1 : 10
7	Hexamethyldisiloxan[a]	6.1	1 : 6
8	Benzol[a]	5.7	1 : 17
9	Chlorbenzol	5.2	1 : 11
10	Nitrobenzol[a]	13[2]	1 : 6
11	2-Nitropropan[a]	16	1 : 5
12	Acetonitril[a]	18	1 : 7
13	Nitroethan[a]	22	1 : 5
14	Nitromethan[a,e,f,g,h]	24	1 : 6
15	Methansulfonylchlorid[i]	23[2]	nicht bestimmt
16	Phosphorylchlorid[a]	28	1 : 5
17	Thionylchlorid[j]	—	—
18	1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid[k]	—	—

Reaktionsbedingungen: [a] 65 °C/3 h; [b] 69 °C(Rückfluss)/3 h; [c] 60 °C/3 h; [d] 62 °C(Rückfluss)/3 h; [e] −20 °C → −10 °C/48 h, Ausb. 23 % ($o/p = 1:87$); [f] 0 °C/15 h, Ausb. 24 % ($o/p = 1:7$); [g] Stoffmengenverhältnis **5**/$ZnCl_2$ (1.2 : 1), Ausb. 19 % ($o/p = 1:4.3$); [h] 5-fache Lösungsmittelmenge, Ausb. 16.6 % ($o/p = 1:5$); [i] 20 °C/3 h; [j] Reaktionsbedingungen: 20 °C/20 h; [k] es wurden 3 Versuche durchgeführt, Reaktionsbedingungen: 18 °C/20 h; 60 – 65 °C/6 h; 100 °C/6 h; [1] bezogen auf die Abgabe einer Formylgruppe durch **5**; [2] Ausbeute nach destillativer Aufarbeitung.

her ist es nicht verwunderlich, dass in unpolaren bis schwach polaren Lösungsmitteln wie Hexan, Tetrachlormethan, Hexamethyldisiloxan, Benzol und Chlorbenzol [Versuche 4, 5, 7, 8, 9 (Tab. 3)] die Aldehydausbeuten unbefriedigend sind – allerdings sind die Regioselektivitäten (o/p-Verhältnisse) mit Werten zwischen 1 : 12 und 1 : 23 recht hoch. Auffallend ist, dass in Trimethylborat und Chloroform [Versuche 3 und 6 (Tab. 3)] auch nur geringe Aldehydausbeuten erzielt werden, obwohl diese Lösungsmittel deutlich polarer sind. Sehr wahrscheinlich ist aber auch ihre Lewis-Basizität wesentlich höher als die der Lösungsmittel, die bei den Versuchen 4, 5, 7 – 9 (Tab. 3) verwendet wurden, so dass die zur Aktivierung von **5** notwendige Aktivatormenge durch Adduktbildung mit Trimethylborat bzw. Chloroform herabgesetzt wird.

Geeignet für Formylierungen mit dem System **5**/$ZnCl_2$ sind die deutlich polareren und weniger basischen Lösungsmittel wie Nitrobenzol, 2-Nitropropan und Acetonitril (Versuche 10, 11, 12), die offenbar die Addukte aus **5**/$ZnCl_2$ ausreichend stabilisieren. Etwas überraschend ist, dass auch in Acetonitril, das mit starken Lewis-Säuren sehr stabile Addukte bildet, gute Aldehydausbeuten erzielt werden. Vermutlich sind die $CH_3CN/ZnCl_2$-Addukte labil und nur im Gleichgewicht vorhanden, so dass wegen des hohen Solvationsvermögens des Acetonitrils, die Gleichgewichte in Richtung der gut solvatisierten Addukte aus **5** und $ZnCl_2$ verschoben werden, die dann mit dem Aromaten abreagieren. Noch bessere Aldehydausbeuten werden in Nitroethan und Nitromethan gefunden [Versuche 13, 14 (Tab. 3)], was auf die hohe Polarität dieser Lösungsmittel gepaart mit geringer Lewis-Basizität zurückzuführen sein dürfte. Bei der Umsetzung von Anisol mit Acetanhydrid bei 25 °C in Gegenwart von 0.2 Äquivalenten Ytterbium-bis(trifluormethansulfonyl)amid werden die Ausbeuten an *p*-Methoxyacetophenon ebenfalls außerordentlich stark vom Lösungsmittel beeinflusst. So verläuft die Acetylierung in Diethylether mit 24 %, in Methylenchlorid mit 80 % und in Nitromethan mit 99 % Ausbeute [13].

Erstaunlicherweise verläuft die Formylierung mit **5**/$ZnCl_2$ in Methansulfonylchlorid schon bei Raumtemperatur mit guten Ausbeuten [Versuch 15 (Tab. 3)]. Die hohe Aldehydausbeute in $POCl_3$, das man sonst eher als Reagenz kennt, ist überraschend [Versuch 16 (Tab. 3)]. Sie dürfte aber auch auf die geringe Lewis-Basizität und hohe Polarität des Phosphorylchlorids zurückzuführen sein. Wie mehrere Versuche zeigten, findet in der ionischen Flüssigkeit erstaunlicherweise keine Aldehydbildung statt [Versuch 18]. Möglicherweise bildet sich mit den Chloridanionen das stabile $ZnCl_4^{2-}$-Anion, so dass für die Aktivierung von **5** überhaupt kein $ZnCl_2$ mehr zur Verfügung steht.

d) Formylierung von Aromaten mit Tris(dichlormethyl)amin (**5**) *in Gegenwart von Bortrichlorid*

Bei elektrophilen Aromatensubstitutionen wurde Bortrichlorid als Aktivator bislang nur gelegentlich verwendet. Wie wir gefunden haben, eignet sich BCl_3 aber gut zur Aktivierung von Ameisensäure; denn mit dem System Ameisensäure/BCl_3 können aktivierte Hydroxy-alkoxy-arene mit akzeptablen Ausbeuten formyliert werden [1].

Wir untersuchten daher, ob Bortrichlorid Tris(dichlormethyl)amin (**5**) durch Adduktbildung soweit aktiviert, dass Aromatenformylierungen möglich werden. Um die Anwendungsbreite des Systems **5**/BCl_3 herauszufinden, wurden Aromaten unterschiedlicher

Tab. 4. Formylierung von aromatischen Verbindungen mit Tris(dichlormethyl)amin und Bortrichlorid (Stoffmengenverhältnis 4 : 1 : 4) in Chlorbenzol.

Versuch Nr.	Aromat	Reaktionsbed. (Temp. [°C]/Zeit [h])	Produkt	Ausbeute [%]
1	Chlorbenzol[a]	60/18	keine Umsetzung	—
2	Benzol	18/22	Benzaldehyd	Spuren[b]
3	*m*-Xylol	0 → 18/22	Tris(2,4-dimethylphenyl)methan	16
4	Anthracen[c]	−10 → 18/22	Anthracen-9-carbaldehyd[d]	Spuren[b]
5	Anisol	−10 → 18/20	*p*-Anisaldehyd[e]	66
5A	Anisol	−10 → 18/20	*p*-Anisaldehyd[e]	63
6	Anisol	50/7 und 18/20	*p*-Anisaldehyd[e]	40
7	Anisol[f]	−10 → 18/22	*p*-Anisaldehyd[e]	27
8	Anisol[g]	−10 → 18/22	*p*-Anisaldehyd[e]	15
9	Anisol[h]	60/8 und 18/20	keine Umsetzung	—
10	Brenzkatechin-Dimethylether	18/20	keine Umsetzung	—
11	1,2,4-Trimethoxybenzol	−10 → 18/22	—[i]	—

[a] Chlorbenzol war Lösungsmittel und Substrat; [b] Nachweis mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin; [c] Stoffmengenverhältnis Anthracen/Tris(dichlormethyl)amin/BCl_3: 1 : 1 : 4; [d] es wird in größerer Menge ein schwarzes Öl gebildet; in einem alkalischen Auszug ist das Vorhandensein einer Aldehydfunktion nachweisbar; [e] enthält *ca.* 8 % *o*-Anisaldehyd (GC/MS); [f] Stoffmengenverhältnis Anisol/Tris(dichlormethylamin/BCl_3: 4 : 1 : 2; [g] Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan; [h] anstelle von BCl_3 wurden entsprechende Stoffmengen $BF_3O(C_2H_5)_2$ verwendet; [i] schwarzer Aldehyd-freier Rückstand.

Reaktivität umgesetzt. Die Ergebnisse der Umsetzungen finden sich in Tab. 4.

Der Versuch Nr. 1 zeigt, dass Chlorbenzol von dem System **5**/BCl_3 nicht angegriffen wird. Deswegen wurde nahezu bei allen anderen Formylierungsversuchen Chlorbenzol als Lösungsmittel verwendet. Die Ergebnisse der Tab. 4 belegen, dass das System **5**/BCl_3 nur mäßig stark formylierend wirkt. So entstehen aus Benzol bzw. Anthracen Aldehyde nur in Spuren (Versuche 2 und 4, Tab. 4); *m*-Xylol dagegen wird durch **5**/BCl_3 in Tris(2,4-dimethylphenyl)methan übergeführt (Versuch 3, Tab. 4).

Zur Formylierung von Anisol ist das System gut geeignet, schon unter milden Bedingungen lässt sich mit akzeptablen Ausbeuten (66 %) Anisaldehyd gewinnen (Versuch 5, Tab. 4). Bei höheren Reaktionstemperaturen verringern sich die Aldehydausbeuten (Versuch 6, Tab. 4). Möglicherweise wirkt BCl_3 auf den bereits gebildeten Aldehyd decarbonylierend ein. Der Reaktionsverlauf ist aber auch stark lösungsmittelabhängig; denn in 1,2-Dichlorethan werden nur 15 % Anisaldehyd erhalten (Versuch 8, Tab. 4).

Das Stoffmengenverhältnis, das im System **5**/BCl_3 gewählt wird, beeinflusst die Aldehydausbeuten sehr stark. Eine Vergrößerung des Stoffmengenverhältnisses von 1 : 4 auf 1 : 2 reduziert die Aldehydausbeute – unter sonst gleichen Bedingungen – von 66 auf 27 % (Versuche 5 und 7, Tab. 4). Aber nicht nur die Stoffmenge, auch die „Qualität“ der Lewis-Säure ist entscheidend für den Verlauf der Formylierung. So wird Anisol durch das System **5**/Bortrifluorid-diethyletherat nicht mehr formyliert (Versuch 9, Tab. 4). Offenbar ist die Oxophilie des Bortrifluorids so hoch, dass es sich nicht merklich vom Ethersauerstoff löst. Es kann somit kein elektrophiles Addukt aus **5** und BF_3 gebildet werden. Infolgedessen bleibt die Aldehydbildung aus.

Erneut fällt auf, dass ähnlich wie mit dem System *N*,*N*,*N*′,*N*′-Tetraformylhydrazin (**4**)/$AlCl_3$ [5] auch mit dem System **5**/BCl_3 Dialkoxy- bzw. Trialkoxybenzole (vgl. Versuche 10 und 11) nicht formyliert werden können.

e) Formylierungsversuche mit dem System Tris(dichlormethyl)amin (**5**)*/Titantetrachlorid*

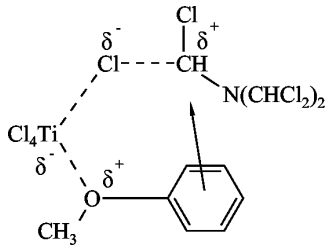
Wie die Formylierungsversuche mit **5**/BCl_3 und **5**/Bortrifluorid-diethyletherat gezeigt haben, hängt das Formylierungsvermögen von **5** außerordentlich stark von der Art der zur Aktivierung benutzten Lewis-Säure ab. Es wurde deshalb eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der das System **5**/$TiCl_4$ als Formylierungsmittel erprobt wurde. Dabei diente zumeist der zu formylierende Aromat als Lösungsmittel. In einigen Fällen wurde als Lösungsmittel Chlorbenzol verwendet. Zu dem, gegebenenfalls in Chlorbenzol gelösten, Substrat wurde das Tris(dichlormethyl)amin gegeben. Das Gemisch wurde bei 0 °C mit Titantetrachlorid versetzt und innerhalb von 16 h auf 20 °C gebracht. Nach der Hydrolyse der Ansätze wurden die Aldehyde zumeist durch eine Wasserdampfdestillation abgetrennt. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Am Beispiel der Formylierung von Toluol wurde untersucht, welchen Einfluss das Stoffmengenverhältnis **5**/$TiCl_4$ auf die Aldehydausbeuten hat. Wie die Ergebnisse der Versuche 4 und 5 (Tab. 5) zeigen, ist un-

Tab. 5. Formylierung von Aromaten mit dem System Tris(dichlormethyl)-amin (**5**) / Titantetrachlorid.

Versuch Nr.	Aromat (Stoffmengenverhältnis **5**/$TiCl_4$)	Reaktionsbed. Lösungsmittel, Temp. [°C]/Zeit [h]	Produkt	Ausb. [%]
1	Toluol (3.7 : 1)	Toluol, 0 → 20/16	Tolylaldehyd	4.2
2	Toluol (1 : 2.4)	Toluol, 0 → 20/16	Tolylaldehyd	25
3	Toluol (2.5 : 1)	Toluol, 0 → 20/48	Tolylaldehyd	50
4	Toluol (1.4 : 1)	Toluol, 0 → 20/16	Tolylaldehyd	47
5	Toluol (1 : 1)	Toluol, 0 → 20/16	Tolylaldehyd	52
6	Benzol (1 : 2)	Benzol, 0 → 20/48	Benzaldehyd	13
7	Chlorbenzol (1 : 1.2)	Chlorbenzol, 0 → 20/16	—	—
8	*m*-Xylol (1 : 1.5)	*m*-Xylol, 0 → 20/16	2,4-Dimethylbenzaldehyd	36
9	Resorcindimethylether (5 : 1)	Resorcindimethylether, 0 → 20/16	—	—
10	Anisol (1 : 1.45)	Anisol, 0 → 20/16	Anisaldehyd (*o* : *p* ≈ 34:66)	34
11	Naphthalin (1 : 1.25)	Chlorbenzol, 0 → 20/48	—	—
12	Anthracen (2 : 1)	Chlorbenzol, 0 → 20/12	Anthracen-9-carbaldehyd	48
13	Phenothiazin (1 : 2.9)	Chlorbenzol, 0 → 20/28	*N*-Formyl-phenothiazin	66
14	Benzaldehyd-ethylenacetal (1 : 1.28)	0 → 20/12	—	—
15	Benzonitril (1 : 1.3)	20/12	—	—

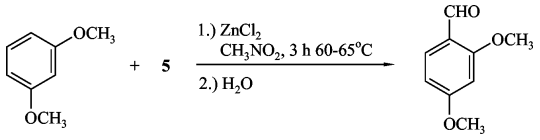
ter den angewendeten Reaktionstemperaturen bei Reaktionszeiten von *ca.* 16 h ein Stoffmengenverhältnis **5**/$TiCl_4$ im Bereich von 1.4 : 1 bis 1 : 1 zu empfehlen. Wird das Stoffmengenverhältnis stark vergrößert (3.7 : 1) (vgl. Versuch 1, Tab. 5), so fallen die Aldehydausbeuten sehr stark ab (4.2 %). Möglicherweise ließe sich aber unter solchen Bedingungen durch Verlängerung der Reaktionszeiten eine Ausbeutesteigerung erreichen. In diese Richtung zeigt das Ergebnis des Versuchs Nr. 3 (Tab. 5), wo bei einem Stoffmengenverhältnis (**5**/$TiCl_4$) von 2.5 : 1 nach einer verdreifachten Reaktionszeit eine hohe Aldehydausbeute (50 %) erzielt wird. Dagegen scheint sich ein hoher Lewis-Säure Überschuss nicht günstig auf die Aldehydausbeute auszuwirken. Bei einem Stoffmengenverhältnis von 1 : 2.4 (**5**/$TiCl_4$) wird unter Standardbedingungen nur eine Aldehydausbeute von 25 % gefunden (Versuch Nr. 2, Tab. 5). Das Ergebnis bei der Umsetzung von *m*-Xylol mit **5**/$TiCl_4$ (Stoffmengenverhältnis 1 : 1.5), bei der 2,4-Dimethylbenzaldehyd mit 36 % Ausbeute erhalten wird, kann als Bestätigung der Vermutung angesehen werden (Versuch Nr. 8, Tab. 5). Wie das Ergebnis des Versuchs 6 (Tab. 5) zeigt, gelingt es mit dem System **5**/$TiCl_4$ (Stoffmengenverhältnis 1 : 2) – allerdings nach einer längeren Reaktionszeit – immerhin noch Benzol zu formylieren (Ausb. 13 %), womit die in Abschnitt d) ausgesprochene Annahme bestätigt wird, wonach die „Qualität“ der verwendeten Lewis-Säure das Formylierungspotential maßgeblich bestimmt. Allerdings reicht das Formylierungsvermögen von **5**/$TiCl_4$ nicht für eine Reaktion mit Chlorbenzol aus (Versuch 7, Tab. 5). Der Versuch zur Umsetzung von Resorcindimethylether mit **5**/$TiCl_4$ (Stoffmengenverhältnis 5 : 1, Versuch 9, Tab. 5) führt nicht zu 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, vielmehr erhält man



Schema 5.

größere Mengen eines Feststoffs, bei dem es sich um höhere Kondensationsprodukte handeln könnte. Aus Anisol und **5**/$TiCl_4$ (Stoffmengenverhältnis 1 : 1.45) erhält man mit 34 % Ausbeute ein Gemisch aus 2-Methoxybenzaldehyd und 4-Methoxybenzaldehyd im Verhältnis von ungefähr 1 : 2 (Versuch 10, Tab. 5). Der hohe Anteil des *ortho*-Isomeren im Produkt kann einerseits als Beleg für die hohe Elektrophilie des Systems **5**/$TiCl_4$ gelten, andererseits aber auch als Hinweis darauf gesehen werden, dass die Formylierung von Anisol über eine Zwischenstufe verläuft, bei der möglicherweise Anisol und **5** am Titantetrachlorid koordiniert sind (Schema 5).

Bei der Einwirkung von **5**/$TiCl_4$ (Stoffmengenverhältnis 1 : 1.25, Versuch 11, Tab. 5) auf Naphthalin wird kein Aldehyd gefunden – vielmehr werden nur größere Mengen vermutlich höherer Kondensationsprodukte erhalten. Dagegen gelingt die Formylierung von Anthracen mit **5**/$TiCl_4$ (Stoffmengenverhältnis 2 : 1) mit akzeptablen Ausbeuten (Versuch Nr. 12, Tab. 5). Die Formylierung von Phenothiazin mit **5**/$TiCl_4$ (Stoffmengenverhältnis 1 : 2.9) erfolgt mit guten Ausbeuten am Stickstoff (Versuch 13, Tab. 5). Das Resultat der Umsetzung entspricht damit dem, das bei der Einwirkung von Triformamid (**2**)/$AlCl_3$ auf Phe-



Schema 6.

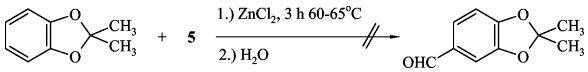
nothiazin gefunden wurde. Benzaldehydethylenacetal wird durch das System **5**/$TiCl_4$ nicht formyliert (Versuch Nr. 14, Tab. 5). Vermutlich wird das Titantetrachlorid an die Sauerstoffe des Dioxolanrings gebunden und so desaktiviert. Als Hinweis darauf kann die Beobachtung gelten, dass bei der Aufarbeitung Benzaldehyd gefunden wird.

Benzonitril wird durch **5**/$TiCl_4$ nicht im Sinne einer elektrophilen Aromatensubstitution angegriffen (Versuch 15, Tab. 5). Die Cyanogruppe im Benzonitril, möglicherweise auch das Addukt aus der Cyangruppe und $TiCl_4$, desaktivieren den Aromaten offenbar so stark, dass eine Reaktion mit **5**/$TiCl_4$ unterbleibt.

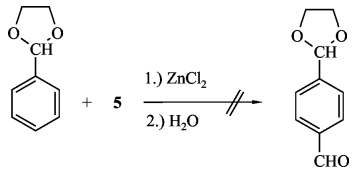
f) Formylierungsversuche an Resorcindimethylether, 1,2-Isopropylidendioxy-benzol und Benzaldehydethylenacetal (2-Phenyl-1,3-dioxolan) mit dem System Tris(dichlormethyl)amin (**5**)*/$ZnCl_2$*

Wie unter d) beschrieben, wird Anisol bei tiefen Temp. durch **5**/BCl_3 mit guten Ausbeuten formyliert, Brenzkatechindimethylether aber nicht. Das System **5**/$TiCl_4$ überführt Anisol mit mäßigen Ausbeuten in Anisaldehyd. Die Formylierung von Resorcindimethylether gelang jedoch ebenfalls nicht. Mit dem System **5**/$ZnCl_2$ wurden bei der Anisolformylierung aber gute Ausbeuten erzielt. Es wurde daher geprüft, ob sich Resorcindimethylether mit dem System **5**/$ZnCl_2$ (Stoffmengenverhältnis 1 : 1.25) in Nitromethan bei höheren Temperaturen formylieren lässt (Schema 6). In der Tat erhält man nach 3stdg. Erhitzen eines Gemisches aus Anisol, **5** und Zinkchlorid (Stoffmengenverhältnis 1 : 1 : 1.25) auf 60 – 65 °C 2,4-Dimethoxybenzaldehyd mit einer Ausbeute von 31 %.

Da weder Brenzkatechindimethylether, noch Brenzkatechin selbst, bisher mit einem der neuartigen Formylierungssysteme in 3,4- bzw. 2,3-Dimethoxybenzaldehyd oder 3,4-Dihydroxy- bzw. 2,3-Dihydroxybenzaldehyd übergeführt werden konnte, wurde untersucht, ob 1,2-Isopropylidendioxy-benzol – das Acetonid des Brenzkatechins – mit **5**/$ZnCl_2$ im überschüssigen Substrat formyliert wird (Schema 7). Im Erfolgsfall hätte man durch Hydrolyse des „Acetonids“ zum Dihydroxybenzaldehyd kommen können. Leider



Schema 7.



Schema 8.

schlug die Formylierung fehl. Man erhält bei dem Versuch 85 % des 1,3-Dioxols zurück und daneben einen braunen, unlöslichen Rückstand.

Auch Versuche, Benzaldehyd-ethylenacetal in überschüssigem Benzaldehyd-ethylenacetal oder in Nitromethan mit Hilfe von **5**/$ZnCl_2$ unter milden Bedingungen zu formylieren (Reaktionstemperaturen: $-20 \rightarrow -5$ °C und $-20 \rightarrow +5$ °C), schlugen fehl. Im Erfolgsfall hätte dies der Einstieg in eine neuartige Dialdehydsynthese sein können.

g) Suche nach weiteren Aktivatoren für Tris(dichlormethyl)amin (**5**)

Bei Aromatenacylierungen nach Friedel-Crafts werden Säurechloride und klassische Lewis-Säuren (als Aktivator) in äquivalenten Mengen verwendet. Werden als Aktivatoren aber Triflate der seltenen Erden benutzt, so werden bei der Acetylierung von Alkyl- bzw. Alkoxyaromaten mit Essigsäureanhydrid bereits mit katalytischen Mengen (20 mol%) die entsprechenden Acetophenone zumeist mit sehr hohen Ausbeuten erhalten [14].

Zur Acetylierung von Anisol mit Acetanhydrid wurden auch schon Lanthan- bzw. Ytterbium-[bis(trifluormethansulfonyl)amid] als Katalysator herangezogen. Üblicherweise wurden dabei ebenfalls 0.2 Äquivalente verwendet, jedoch konnte auch beim Einsatz von nur 0.01 Äquivalenten des Ytterbium-[bis(trifluormethansulfonyl)amids] immerhin noch *p*-Methoxyacetophenon mit einer Ausbeute von 60 % erhalten werden [13]. Triflate der seltenen Erden wurden auch schon bei der Fries'schen Verschiebung als Katalysatoren (0.1 Äquivalente) verwendet [14].

Im Hinblick auf die Entwicklung einer katalytischen Formylierungsvariante haben wir weitere potentielle Aktivatoren u. a. auch Ytterbium-trifluormethansulfonat untersucht. Dazu wurde als Modellreaktion die Formylierung von Anisol mit **5** in Nitromethan her-

Tab. 6. Formylierung von Anisol mit Tris(dichlormethyl)amin (**5**) in Nitromethan bzw. in Anisol in Gegenwart verschiedener Aktivatoren (Reaktionsbedingungen: 65 °C, 3 h).

Versuch Nr.	Aktivator	Stoffmengenverhältnis r (**5**/Aktivator)	Anisaldehyd Ausbeute [%]	o/p-Verhältnis
1a	Ytterbium(III)-trifluormethansulfonat[a]	79 : 1	1	1 : 3.7
1b	Yttrium(III)-trifluormethansulfonat[a]	7.9 : 1	Spuren	—
2	Zinkchlorid/Natriumformiat[a]	1 : 1.25 : 2.6	7.4	1 : 5
3	Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester[a]	1 : 1.2	12.3	1 : 8
4a	Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester[b,c]	1 : 2	Spuren	—
4b	Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester	1 : 2[d]	Spuren	—
5	B_2O_3 in SO_3/H_2SO_4 (65 %iges Oleum)	1 : 1.25 : 8.8 (**5** : B_2O_3 : SO_3)	—[e]	—

[a] In Nitromethan; [b] Bedingungen: 70 °C, 3 h; [c] Reaktion in Anisol; [d] Bedingungen: 100 °C, 6 h; [e] in Anisol als Lösungsmittel erfolgt keine Formylierung.

Tab. 7. Versuche zur Formylierung von Toluol mit Tris(dichlormethyl)amin (**5**) in Gegenwart von Lewis-Säuren in überschüssigem Toluol.

Versuch Nr.	Reaktionsbed. Temp.[°C]/Zeit [h]	Aktivator (Lewis-Säure)	Stoffmengenverhältnis r (**5**/Aktivator)	Tolylaldehyd Ausb. [%]
1	0 → 20/18 und 60/2	$SnCl_4$	1 : 1	Spuren
2	0 → 18/20	$SnCl_2$	1 : 1	—
3	0 → 18/20	BF_3	1 : 2.94	Spuren
4	0 → 20/1 und 110/3	$ZnCl_2$	1 : 4.30	—
5	60/3	$ZnCl_2$ in $MeNO_2$	1 : 1.25	11 ($o : p = 9 : 14$)
6	−15 → 20/18	$SbCl_5$	1 : 2	Spuren

angezogen, die bei 65 °C in Gegenwart der zu prüfenden Aktivatoren durchgeführt wurde. Die dabei gefundenen Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Während ein Stoffmengenanteil von 1.25 % Ytterbiumtrifluormethansulfonat das Dichlormethylaminderivat **5** immerhin so weit aktiviert, dass *ca.* 1 % Anisaldehydgemisch erhalten wird, zeigt ein Stoffmengenanteil von *ca.* 12.5 % Ytterbiumtrifluormethansulfonat praktisch keinen Effekt (Versuche 1a, 1b, Tab. 6). Die Triflate der seltenen Erden sind sehr teuer. Im Zusammenhang mit Aromatenformylierungen dürften sie daher – zumindest bei der Verwendung von **5** als Formylierungsmittel – keine Bedeutung erlangen.

Von Interesse ist schon eher die Aktivatorkombination Zinkchlorid/Natriumformiat. Möglicherweise kann unter geeigneten Bedingungen in dem System auch Formiat als Formylierungsmittel fungieren. Erstaunlich ist die stark aktivierende Wirkung von Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester in Nitromethan (Versuch 3, Tab. 6).

Es wurde nun untersucht, ob sich auch aus anderen Lewis-Säuren wie $SnCl_4$, $SnCl_2$, BF_3, $ZnCl_2$ und Tris(dichlormethyl)amin Addukte bilden, die eine Formylierung von Toluol ermöglichen. Dazu wurde zu Toluol, das als Substrat und Lösungsmittel diente, zunächst Tris(dichlormethyl)amin (**5**) und dann die entsprechende Lewis-Säure gegeben. Das Gemisch wurde im Allgemeinen 20 h zwischen 0 und 18 °C umgesetzt und dann hydrolysiert. Die Ergebnisse der Untersuchungen finden sich in Tab. 7.

Mit Toluol als Lösungsmittel wurden in keinem Fall nennenswerte Aldehydausbeuten erzielt (Versuche 1 – 4 und 6, Tab. 7). Wie die Formylierungsversuche an Anisol mit dem System **5**/$ZnCl_2$ gezeigt haben, ist das Ergebnis stark lösungsmittelabhängig. Es wurde daher mit **5**/$ZnCl_2$ (r = 1 : 1.25) in Nitromethan ein Kontrollversuch durchgeführt, bei dem der Tolylaldehyd mit immerhin knapp 11 % Ausbeute erhalten wurde. Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob die Kombination von **5** in geeigneten polaren Lösungsmitteln mit den anderen Lewis-Säuren zu brauchbaren Aldehydausbeuten führt.

Schlussfolgerung – Bewertung der Ergebnisse

Von Beller, Almena und Mitarbeitern wurde kürzlich eine breit anwendbare, leistungsfähige Methode zur Herstellung aromatischer und heteroaromatischer Aldehyde entwickelt, die von Arylbromiden ausgeht [18]. In den Aryl- bzw. Hetarylbromiden wird im Zug einer reduktiven Carbonylierung das Brom durch eine Formylgruppe ersetzt. Das effektivste Katalysatorsystem besteht aus Di-(1-adamantyl)-butylphosphan [CataCXium A (1 Mol%)] und Palladiumacetat (0.33 Mol%). Die Aldehydausbeuten können noch gesteigert werden, wenn 0.75 – 1.5 Äquivalente von Basen wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) oder N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin (TMEDA) zugegen sind. Die Reaktionen werden vorzugsweise in Toluol bei Temperaturen um 100 °C und mit einem Synthesegasdruck

($CO/H_2 = 1:1$) zwischen 2 und 5 bar durchgeführt. Bemerkenswerterweise können dabei auch *p*-Bromacetophenon bzw. *p*-Brom-benzoesäuremethylester in die entsprechenden *p*-disubstituierten aromatischen Dicarbonylverbindungen (*p*-Acetyl-benzaldehyd bzw. *p*-Formyl-benzoesäuremethylester) übergeführt werden. Insoweit ist das Beller-Almena-Verfahren unserer Methode überlegen, nachteilig ist dabei jedoch, dass die Reaktionen Überdruck erfordern und nur mit Arylbromiden, nicht aber mit den Aromaten selbst durchführbar sind. Möglicherweise wird sich die Aldehydsynthese *via* reduktiver Carbonylierung im technischen Maßstab etablieren; die Aromatenformylierung mit Tris(dichlormethylamin), deren Anwendungsspektrum in etwa das der Gattermann-, Gattermann-Koch- und Olah-Synthese abdeckt, dürfte für Aldehydsynthesen im Labor- und Technikumsmaßstab von besonderem Interesse sein.

Experimenteller Teil

zu a) Formylierungsversuche mit dem System Tris(dichlormethyl)amin (**5**)*/Aluminiumchlorid (vgl. Tab. 1)*

Versuch 1: Zu 50 ml [43.2 g (0.46 mol)] absol. Toluol werden unter Rühren bei Ausschluss von Feuchtigkeit bei 0 °C 11.0 g (82.4 mmol) Aluminiumchlorid und im Verlauf von 5 h portionsweise (jeweils *ca.* 0.3 g) insgesamt 6.0 g (22.6 mmol) Tris(dichlormethyl)amin (**5**) zugegeben. Nach 48stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird mit Eiswasser unter Zusatz von verd. Salzsäure hydrolysiert und eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Die Wasserphase wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Dichlormethan befreit. Durch fraktionierende Destillation werden 0.6 g (22 %) *p*-Tolylaldehyd mit Sdp. 84 °C/12 Torr erhalten.

Versuch 2: 50 ml [43.2 g (0.46 mol)] absol. Toluol werden mit 11.0 g (82.5 mmol) Aluminiumchlorid und 15.0 g (56.4 mmol) **5** (bei 5 °C in 4 Portionen innerhalb von 10 min zugegeben) versetzt. Nach 12stdg. Rühren bei 20 °C wird noch 4 h bei 70 °C gerührt und dann aufgearbeitet. Ausb.: 2.0 g (29 %) *p*-Tolylaldehyd mit Sdp. 86 °C/16 Torr.

Versuch 3: Wie vorstehend beschrieben werden in 50 ml [43.2 g (0.46 mol)] absol. Toluol mit 13.0 g (97.5 mmol) Aluminiumchlorid und 6.0 g (22.6 mmol) Tris(dichlormethyl)amin (**5**) umgesetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird aufgearbeitet. Ausb.: 1.1 g (40 %) *p*-Tolylaldehyd mit Sdp. 84 °C/12 Torr. Der nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Sumpf wird dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Nach dem Trocknen des Extrakts mit Natriumsulfat wird der Ether abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Ausbeute: 23.4 g mit Sdp. 114 °C/0.01 Torr, bislang noch nicht identifizierter weißer Feststoff. – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.98$ (s, 16H), 4.90 (s, 2.6H), 6.85 (bs, 1H).

Versuch 3A: Zu 50 ml [43.2 g (0.46 mol)] absol. Toluol werden 13.0 g (97.5 mmol) Aluminiumchlorid gegeben. Dazu fügt man bei 0 °C unter Rühren in 4 Portionen insgesamt 6.0 g (22.6 mmol) Tris(dichlormethyl)amin (**5**). Man lässt die Temperatur unter Rühren innerhalb von 12 h auf 18 °C ansteigen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei Versuch 1 beschrieben. Ausb.: 0.8 g (30 %) Tolylaldehyd mit $n_D^{20} = 1.5450$. Im Sumpf der Wasserdampfdestillation bleiben keine nennenswerten extrahierbaren Mengen organischer Substanzen.

Versuch 4: 25.0 ml [21.6 g (0.23 mol)] absol. Toluol werden unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei 0 °C mit 5.90 g (22.2 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und mit 11.9 g (89.2 mmol) Aluminiumchlorid (in Portionen von *ca.* 1 g innerhalb von 30 min) versetzt, wobei die Mischung anfangs aufschäumt. Man lässt den Ansatz innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur gelangen und arbeitet wie üblich (Wasserdampfdestillation, Extraktion des Destillats mit Dichlormethan, fraktionierende Destillation) auf. Ausb.: 2.1 g (78 %) *p*-Tolylaldehyd mit Sdp. 84 °C/12 Torr.

Versuch 4A: Wie bei Versuch 4 beschrieben werden 50 ml [43.2 g (0.46 mol)] absol. Toluol mit 6.0 g (22.6 mmol) Tris(dichlormethyl)amin (**5**) und 13.0 g (97.5 mmol) Aluminiumchlorid umgesetzt, jedoch wird dem Gemisch aus **5** und Toluol unter Rühren das Aluminiumchlorid in 4 Portionen bei −15 °C zugesetzt. Danach wird das Gemisch unter Rühren innerhalb von 12 h auf 18 °C gebracht und dann wie üblich aufgearbeitet. Ausb.: 1.4 g (52 %) Tolylaldehyd mit $n_D^{20} = 1.5449$.

Versuch 5: 2.60 g (19.8 mmol) Aluminium(III)chlorid werden in 20.2 g (220 mmol) Toluol vorgelegt, auf −50 °C gekühlt und 4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin portionsweise unter Rühren hinzugegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich langsam orange. Das Gemisch wird unter Rühren innerhalb 20 h auf 18 °C gebracht und mit 100 ml eiskaltem Wasser hydrolysiert, mit 10 ml Schwefelsäure angesäuert und dann eine Wasserdampfdestillation durchgeführt (*ca.* 400 ml Destillat). Die organische Phase wird abgetrennt, und die wässrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet (Natriumsulfat) und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wird über eine Vigreux-Kolonne im Wasserstrahlvakuum destilliert. Ausb.: 0.8 g (42 %) Tolylaldehyd (*o*/*p*-Verhältnis *ca.* 1:6) mit $n_D^{20} = 1.5452$.

Versuch 5A: Zu 20.2 g (220 mmol) Toluol und 4.20 g (15.80 mmol) Tris(dichlormethyl)amin gibt man unter Rühren bei −50 °C 2.60 g (19.80 mmol) Aluminiumchlorid. Man lässt den Ansatz unter Rühren innerhalb 20 h auf 18 °C gelangen und arbeitet nach der Hydrolyse mittels Wasser-

dampfdestillation auf. Ausb.: 0.90 g (48 %) Tolylaldehyd mit $n_D^{20} = 1.5450$ (o/p-Verhältnis *ca.* 1 : 6).

Versuch 6: Zu 50 ml [43.7 g (0.56 mol)] absol. Benzol gibt man bei Ausschluss von Feuchtigkeit bei 5 °C 11.0 g (82.5 mmol) Aluminiumchlorid. Anschließend fügt man unter Rühren bei 5 °C in 6 Portionen im Laufe von 10 min 7.4 g (27.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin zu. Man lässt bei 20 °C 14 d stehen. Der Ansatz wird mit Eiswasser und verd. Salzsäure hydrolysiert und dann einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Das Destillat (*ca.* 150 ml) wird dreimal mit je 100 ml Dichlorethan ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wird das Methylenchlorid und nicht umgesetztes Benzol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Zunächst gehen 0.4 g (13.5 %) Benzaldehyd mit Sdp. 75 °C/12 Torr über. Ein Teil des zurückbleibenden Sumpfs kann im Ölpumpenvakuum überdestilliert werden (Sdp. 144 °C/0.1 Torr). Das Destillat wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Versuch 7: 25 ml [21.8 g (0.280 mol)] absol. Benzol werden mit 11.3 g (84.8 mmol) Aluminiumchlorid und 5.20 g (19.6 mmol) Tris(dichlormethyl)amin (innerhalb von 2 h bei 0 °C zugeben) 12 h umgesetzt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Ausb.: 1.2 g (57.5 %) mit Sdp. 65 °C/12 Torr.

Versuch 8: 25.0 ml [27.7 g (0.248 mol)] Chlorbenzol wird mit 11.0 g (82.5 mmol) Aluminiumchlorid und 5.30 g (19.9 mmol) Tris(dichlormethyl)amin (innerhalb von 2 h bei 0 °C zugeben) 12 h umgesetzt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Ausb.: 0.8 g (28.6 %) *p*-Chlorbenzaldehyd mit Sdp. 95 °C/12 Torr. Im Destillationsrückstand befindliche Produkte wurden nicht abgetrennt und untersucht.

Versuch 9: 50 ml [50.5 g (0.490 mol)] Benzonitril werden bei 0 °C mit 12.3 g (92.3 mmol) Aluminiumchlorid versetzt. Die Mischung wird fest. Das Gemisch wird auf 20 °C erwärmt und mit 5.40 g (20.3 mmol) Tris(dichlormethyl)amin versetzt. Beim Erwärmen auf 40 °C färbt sich das Gemisch rot. Nach 24 h bei 60 °C wird noch 12 h bei 100 °C gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung lässt sich im Destillat der Wasserdampfdestillation mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin kein Aldehyd nachweisen.

Die Formylierung von Toluol mit Tris(dichlormethyl)amin (**5**) *und Aluminiumchlorid in überschüssigem Toluol im größeren Maßstab*

Zu einer auf *ca.* 4 °C gekühlten Mischung aus 1005 g (10.92 mol) trockenem Toluol und 430.9 g (3.232 mol) Aluminiumchlorid gibt man unter Rühren bei Ausschluss von Feuchtigkeit im Verlauf von 30 min 322.1 g (1.212 mol) Tris(dichlormethyl)amin (**5**). Man entfernt das Kühlbad und rührt 15 h unter Feuchtigkeitsausschluss. Dann wird der Reaktionsansatz hydrolysiert und einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Die organische Phase trennt man ab und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit je 80 ml Toluol. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend filtriert. Vom Filtrat wird das überschüssige Toluol unter Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wird im Membranpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Ausb.: 97.3 g (67 %) *p*-Tolylaldehyd, der 7.5 % *o*-Tolylaldehyd enthält (GC/MS), mit Sdp. 85 °C/16 Torr, $n_D^{20} = 1.5440$.

zu b) Formylierungsversuche mit dem System Tris(dichlormethyl)amin (**5**)*/Zinkchlorid Einfluss der Aktivatormenge und Reaktionstemperatur – Allgemeine Vorschrift (Versuche 1 – 7, Tab. 2)*

4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin werden in 20 ml [19.9 g (184 mmol)] Anisol vorgelegt. Unter Rühren gibt man wasserfreies Zinkchlorid [2.15 g (15.8 mmol), 4.30 g (31.6 mmol) bzw. 6.45 g (47.4 mmol)] zu. Dabei färbt sich der Ansatz rot. Das Reaktionsgemisch wird entweder zunächst 1 h bei 0 °C und anschließend 18 h bei 20 °C oder unmittelbar 3 h bei 60 – 65 °C gerührt. Dabei entsteht ein zweiphasiges Gemisch. Die obere, rote Phase ist dünnflüssig, die tiefrote unter Phase dagegen dickflüssig. Das Gemisch wird durch Eingießen in 100 ml Eiswasser hydrolysiert. Das entstandene Gemisch wird in einen 500 ml Dreihalskolben überführt, wobei als „Hilfslösemittel“ 50 ml Ethanol dienen. Das Gemisch wird einer Wasserdampfdestillation unterzogen, wobei *ca.* 800 ml Destillat gesammelt werden. Zur vollständigen Phasentrennung fügt man unter Umschütteln dem Destillat 30 ml Dichlormethan zu. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die Wasserphase dreimal mit je 50 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Dichlormethan befreit. Der Rückstand wird durch fraktionierende Destillation über eine 25 cm lange Vigreux-Kolonne im Ölpumpenvakuum gereinigt. Zunächst geht nicht umgesetztes Anisol über (20 – 25 °C/0.01 Torr), bei *ca.* 80 °C/0.01 Torr wird der Anisaldehyd abdestilliert. Im so gewonnenen Produkt wird das o/p-Verhältnis der isomeren Anisaldehyde gaschromatographisch bestimmt (dabei stellt man fest, dass das Aldehyd-Isomerengemisch meist noch geringe Mengen Anisol und durch Etherspaltung entstandenes Phenol enthält).

zu c) Einfluss von Lösungsmitteln auf den Verlauf der Formylierung von Anisol mit dem System Tris(dichlormethyl)amin (**5**)*/Zinkchlorid – Allgemeine Vorschrift (Versuche 1 – 18, Tab. 3)*

Zu 4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 1.73 g (16.0 mmol) Anisol in 20 ml des betreffenden Lösungsmittels gibt man bei 20 °C 2.70 g (19.8 mmol) wasserfreies Zinkchlorid. Der Ansatz wird bei Ausschluss von Feuchtigkeit 3 h bei 60 – 65 °C gerührt. Das Gemisch

wird mit 100 ml Wasser versetzt und dann einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Es werden *ca.* 800 ml Destillat gesammelt. Diese werden dreimal mit je 50 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Methylenchlorid und gegebenenfalls von leichtflüchtigen Lösungsmitteln befreit. Zur Ausbeutebestimmung wird der Rückstand entweder über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert (der Anisaldehyd destilliert bei *ca.* 80 °C/0.01 Torr über), oder der Anisaldehyd wird gaschromatographisch im Rückstand bestimmt, der nach dem Entfernen des Methylenchlorids verbleibt. Das o/p-Verhältnis, in dem die isomeren Anisaldehyde gebildet werden, wird gaschromatographisch bestimmt.

Versuch 16: 1.73 g (16 mmol) Anisol werden in 20 ml $POCl_3$ mit 2.70 g (19.8 mmol) Zinkchlorid und 4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin versetzt. Das Gemisch wird 3 h auf 65 °C erwärmt und nach dem Erkalten portionsweise auf Eis gegossen, einer Wasserdampfdestillation unterzogen und wie üblich weiter aufgearbeitet. Ausb.: 0.6 g (28 %) Anisaldehyd mit Sdp. 81 °C/0.1 Torr, $n_D^{20} = 1.5733$ (o/p *ca.* 1 : 5).

Versuch 17: 1.73 g (16 mmol) Anisol werden in 20 ml Thionylchlorid mit 2.70 g (19.8 mmol) Zinkchlorid und 4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin bei 0 °C versetzt und 20 h bei 20 °C umgesetzt. Der Ansatz färbt sich schwarz. Nach der Hydrolyse mit 100 ml Eiswasser bildet sich eine schwarze, ölige Unterphase, in der kein Aldehyd enthalten ist.

Versuch 18: 1.73 g (16 mmol) Anisol werden in 20 ml 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid mit 2.70 g (19.8 mmol) Zinkchlorid und 4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin versetzt. Der Ansatz wird 20 h bei 18 °C umgesetzt. Zwei weitere Reaktionen werden 6 h bei 60 – 65 °C bzw. 6 h bei 100 °C durchgeführt. Nach der Hydrolyse und anschließender Wasserdampfdestillation ließ sich bei keinem der Ansätze eine Aldehydbildung nachweisen.

zu d) Formylierung von Aromaten mit Tris(dichlormethyl)-amin (**5**) *in Gegenwart von Bortrichlorid – Allgemeine Vorschrift (Versuche in Tab. 4)*

Der entsprechende Aromat (40 – 80 mmol) und Tris(dichlormethyl)amin (**5**) (10 – 20 mmol) werden im angegebenen Lösungsmittel (zumeist Chlorbenzol) (50 ml) bei +18 °C und Ausschluss von Feuchtigkeit unter Rühren gemischt. Bei −10 °C wird eine 30proz. Lösung von Bortrichlorid in Chlorbenzol langsam zugetropft. Innerhalb einer Stunde wird der Ansatz auf die genannte Temperatur gebracht. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird mit Eiswasser hydrolysiert und der Ansatz einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Die organische Phase des Destillats wird abgetrennt und die Wasserphase zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Vakuum über eine 25 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert.

Beim Versuch 3 scheidet sich im Rückstand der Wasserdampfdestillation das rohe Triphenylmethan ab. Es wird in der Hitze abgesaugt und mit Wasser und Ethanol gewaschen.

Versuch 2: Nach der allgemeinen Vorschrift wurden 1.56 g (20 mmol) Benzol mit 1.32 g (5 mmol) Tris(dichlormethyl)amin (**5**) und 7.70 g einer 30proz. Lösung von Bortrichlorid in Chlorbenzol (2.36 g, 20 mmol BCl_3) umgesetzt.

Versuch 3: 8.48 g (80 mmol) *m*-Xylol, 5.26 g (20 mmol) Tris(dichlormethyl)amin (**5**) und 30.8 g 30proz. Lösung von Bortrichlorid in Chlorbenzol (9.44 g, 80 mmol BCl_3) werden nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausb.: 1.05 g (16 %) Tris(2,4-dimethylphenyl)methan mit Schmp. 223 – 225 °C (2-Propanol).

IR (ATR) $\tilde{\nu} = 1496, 1450, 1373, 845, 806, 799\ cm^{-1}$. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): $\delta = 2.09$ (s, 9H, CH_3), 2.28 (s, 9H, CH_3), 5.56 (s, 1H, CH), 6.58 (d, 3H, $J = 7.8$ Hz, $H_{arom.}$), 6.90 (d, 3H, $J = 7.8$ Hz, $H_{arom.}$), 6.96 (s, 3H, $H_{arom.}$). – ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 62.5 MHz): $\delta = 19.31$ (CH_3), 20.94 (CH_3), 46.21 (C-H), 126.36, 128.95, 131.07, 135.46, 136,24, 138.67 (Aryl-C). – $C_{25}H_{28}$ (328.50): ber. C 91.41, H 8.59; gef. C 91.06, H 8.61.

Bei der bereits beschriebenen Umsetzung von *m*-Xylol mit Tetraformylhydrazin/$AlCl_3$ hatten wir die Verbindung in geringer Menge als Nebenprodukt mit Schmp. 166 – 168 °C (Methanol) erhalten. Die Elementaranalyse der Substanz lieferte für den Wasserstoff unbefriedigende Werte. Möglicherweise war die Substanz durch geringe Mengen 2,4-Dimethylbenzaldazin verunreinigt.

Versuche 5 – 8: 4.32 g (40 mmol) Anisol, 2.63 g (10 mmol) Tris(dichlormethyl)amin (**5**) und 15.40 g einer 30proz. Lösung von Bortrichlorid in Chlorbenzol (4.72 g, 40 mmol BCl_3) werden in Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorethan umgesetzt.

Versuch 5: 0.9 g (66 %) Anisaldehyd mit Sdp. 65 °C/0.01 Torr, $n_D^{20} = 1.5705$.

Versuch 5A: Zu einer Suspension von 5.26 g (20 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 8.64 g (80 mmol) Anisol in 50 ml Chlorbenzol werden bei −10 °C unter Rühren portionsweise 47 g zu einer 30proz. Lösung von Bortrichlorid [entspr. 14.1 g (120 mmol)] in Chlorbenzol gegeben. Der Ansatz wird innerhalb von 20 h auf 18 °C gebracht, hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet. Ausb.: 1.70 g (63 %) Anisaldehyd mit Sdp. 80 °C/0.1 Torr; $n_D^{20} = 1.5735$; (o/p-Verhältnis 8/92); (Lit. [15]: Sdp. 83 °C/3 Torr, $n_D^{20} = 1.5730$).

Versuch 6: 0.55 g (40 %) *p*-Anisaldehyd mit Sdp. 65 °C/0.01 Torr; $n_D^{20} = 1.5729$ (Lit. [15]: Sdp. 83 °C/3 Torr;

n_D^{20} = 1.5730). Das Produkt enthält 8 % *o*-Anisaldehyd (GC/MS-analytisch bestimmt).

Versuch 7: 0.36 g (27 %) *p*-Anisaldehyd mit Sdp. 65 °C/0.01 Torr; n_D^{20} = 1.5720. Das Produkt enthält 8 % *o*-Anisaldehyd (GC/MS-analytisch bestimmt).

Versuch 8: 0.2 g (15 %) *p*-Anisaldehyd mit Sdp. 65 °C/0.01 Torr; n_D^{20} = 1.5729. Das Produkt enthält 8 % *o*-Anisaldehyd (GC/MS-analytisch bestimmt).

zu e) Formylierungsversuche mit dem System Tris(dichlormethyl)amin (**5**)*/Titantetrachlorid*

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Tris(dichlormethyl)amin (**5**) *und Titantetrachlorid im überschüssigen Aromaten (Versuche 1 – 15, Tab. 5)*

In dem zu formylierenden Aromaten wird Tris(dichlormethyl)amin gelöst. Zu der Lösung gibt man bei Ausschluss von Feuchtigkeit unter Rühren bei 0 °C das Titantetrachlorid. Man lässt die Temperatur des Reaktionsgemisches unter Rühren innerhalb von 16 h auf 20 °C ansteigen. Der Ansatz wird mit Eiswasser hydrolysiert und dann einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Das Destillat wird dreimal mit Dichlormethan (jeweils 40 ml) extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet und destillativ vom Methylenchlorid befreit. Der Rückstand wird im Vakuum über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert.

Umsetzung von Toluol unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Versuch 1: In 25.0 ml [21.6 g (0.23 mol)] absol. Toluol werden 5.20 g (19.6 mmol) Tris(dichlormethyl)amin mit 1.0 g (5.3 mmol) Titantetrachlorid umgesetzt. Ausb.: 0.1 g (4.2 %) *p*-Tolylaldehyd mit Sdp. 105 °C/30 Torr. Aus dem Sumpf der Wasserdampfdestillation lässt sich durch Ausschütteln mit Methylenchlorid eine ölige Flüssigkeit extrahieren, die bei 114 °C/0.01 Torr als gelbes Öl (2 g) überdestilliert und im ^{1}H-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ zwei Signale zeigt: $\delta = 2.30$ (s, 1H), 7.03 (bs, 1.41H). Auf eine eingehende Untersuchung wurde verzichtet.

Versuch 2: In 25.0 ml [21.6 g (0.23 mol)] absol. Toluol werden 5.30 g (19.9 mmol) Tris(dichlormethyl)amin mit 9.20 g (48.5 mmol) Titantetrachlorid umgesetzt. Dabei wird das $TiCl_4$ in einer Portion bei 0 °C zugegeben, worauf eine extrem heftige Reaktion erfolgt (um ein Überschäumen zu vermeiden, muss die Reaktion in einem 500 ml Kolben durchgeführt werden). Die weitere Umsetzung und Aufarbeitung erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift. Ausb.: 0.6 g (25 %) *p*-Tolylaldehyd.

Versuch 3: 25.0 ml [21.60 g (0.23 mol)] absol. Toluol werden mit 5.30 g (19.9 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 9.30 g (49.0 mmol) Titantetrachlorid umgesetzt. Dabei wird das $TiCl_4$ innerhalb von 10 min bei 0 °C zudosiert. Nach einer Reaktionszeit von 48 h zwischen 0 und 20 °C und Aufarbeitung nach der allgemeinen Vorschrift werden 1.20 g (50 %) Tolylaldehyd isoliert.

Versuch 4: 25.0 ml [21.6 g (0.23 mol)] absol. Toluol werden mit 5.60 g (21.1 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 5.7 g (30.0 mmol) Titantetrachlorid umgesetzt. Dabei wird das $TiCl_4$ mittels einer Spritze bei 0 °C auf einmal zugesetzt, wobei sich das Gemisch stark erwärmt. Nach der allgemeinen Vorschrift erhält man 1.2 g (47 %) *p*-Tolylaldehyd.

Versuch 5: 25.0 ml [21.6 g (0.23 mol)] absol. Toluol werden mit 4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 3.1 g (16.3 mmol) Titantetrachlorid nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausb.: 1.0 g (52 %) Tolylaldehyd.

Versuch 6: 25.0 ml [21.8 g (280 mmol)] absol. Benzol werden mit 5.80 g (21.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 8.20 g (44.2 mmol) Titantetrachlorid umgesetzt. Das $TiCl_4$ wird innerhalb von 30 min zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 48 h färbt sich der Ansatz schwarz. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 0.3 g (13 %) Benzaldehyd mit Sdp. 66 °C/15 Torr, (Lit. [16]: Sdp. 62 °C/10 Torr.

Versuch 7: 25.0 ml [27.7 g (248 mmol)] absol. Chlorbenzol werden mit 5.60 g (21.1 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 4.90 g (25.8 mmol) Titantetrachlorid bei 0 – 20 °C umgesetzt und nach der allgemeinen Vorschrift aufgearbeitet. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ist eine Aldehydbildung nicht nachweisbar.

Versuch 8: 25.0 ml [21.7 g (204 mmol)] absol. *m*-Xylol werden mit 5.40 g (20.3 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 5.90 g (31.1 mmol) Titantetrachlorid nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausb.: 1.0 g (36 %) 2,4-Dimethylbenzaldehyd mit Sdp. 112 °C/12 Torr (Lit. [4]: Sdp. 66 °C/0.2 Torr. Aus dem Sumpf der Wasserdampfdestillation lassen sich mit Diethylether 4.0 g eines nicht weiter untersuchten Produkts extrahieren.

Versuch 9: 25.0 ml [26.4 g (191 mmol)] trockener Resorcindimethylether, 5.50 g (20.7 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 0.80 g (4.2 mmol) Titantetrachlorid werden bei 0 °C umgesetzt. Nach der Zugabe des $TiCl_4$ setzt eine heftige Reaktion ein. Nach der allgemeinen Vorschrift wird weiter umgesetzt und aufgearbeitet. Das Wasserdampfdestillat ist aldehydfrei und enthält neben Wasser nur Resorcindimethylether. Aus dem Sumpf der Wasserdampfdestillation lassen sich mit Ether 7.6 g eines orangefarbenen Öls extrahieren. Aus dem verbliebenen Rückstand können mit Methylenchlorid noch 1.9 g eines roten Feststoffs herausgelöst werden. Beide Produkte wurden nicht weiter untersucht.

Versuch 10: 25.0 ml [24.9 g (230 mmol)] trockenes Anisol werden mit 5.70 g (21.4 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 5.90 g (31.1 mmol) Titantetrachlorid umgesetzt. Bei der Zugabe des $TiCl_4$ erfolgt eine lebhafte Reaktion. Nach der allgemeinen Vorschrift erhält man 1.9 g (34 %) Anisaldehyd mit Sdp. 115 °C/12 Torr (*o* : *p*-Verhältnis = 33 : 66). Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation lassen sich mit Ether 8.4 g eines roten Öls extrahieren. Aus dem Rückstand,

der nach der Etherextraktion verbleibt, sind mit Methylenchlorid noch 0.1 g eines orangeroten Feststoffs extrahierbar. Beide Produkte wurden nicht weiter untersucht.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Aromaten mit Tris(dichlormethyl)amin (**5**) *und Titantetrachlorid in Chlorbenzol (Versuche 11 – 13, Tab. 5)*

Der Aromat wird zusammen mit dem Tris(dichlormethyl)amin in 25 ml trockenem Chlorbenzol gelöst. Bei Feuchtigkeitsausschluss gibt man bei 0 °C unter Rühren das Titantetrachlorid zu. Unter Rühren bringt man den Ansatz innerhalb von 12 – 48 h auf Raumtemperatur. Nach der Hydrolyse mit Eis wird eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Das Destillat wird dreimal mit je 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Methylenchloridphasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und destillativ vom Methylenchlorid und Chlorbenzol befreit (Rotationsverdampfer). Der Rückstand wird im Vak. destilliert oder chromatographisch aufgearbeitet.

Versuch 11: 6.50 g (50.7 mmol) Naphthalin werden mit 4.10 g (17.3 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 4.10 g (21.6 mmol) Titantetrachlorid in Chlorbenzol umgesetzt. Bei der Zugabe von $TiCl_4$ färbt sich der Ansatz von rot nach grün. Bei der Wasserdampfdestillation sublimiert eine geringe Menge (weniger als 0.1 g) Aldehyd ab. Als Rückstand der Wasserdampfdestillation bleibt ein braun-schwarzer Feststoff, der nicht identifiziert wurde.

Versuch 12: 7.20 g (40.4 mmol) Anthracen werden mit 3.50 g (13.2 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 1.20 g (6.3 mmol) Titantetrachlorid in Chlorbenzol umgesetzt. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Der nach dem Entfernen des Dichlormethans verbleibende Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2 mit Petrolether) getrennt. Ausb.: 1.3 g (48 %) Anthracen-9-carbaldehyd mit Schmp. 104 °C (Lit. [16]: Schmp. 104 – 105 °C). Daneben erhält man 2.2 g (30 %) nicht umgesetztes Anthracen.

Versuch 13: 6.30 g (31.6 mmol) Phenothiazin, 2.10 g (7.9 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und insgesamt 4.20 g (22.2 mmol) Titantetrachlorid werden umgesetzt. Zunächst werden nur 2.10 g (11.1 mmol) $TiCl_4$ zugesetzt. Nach 12 h bei 0 – 20 °C gibt man weitere 2.10 g (11.1 mmol) $TiCl_4$ zu und rührt 16 h bei 20 °C. Das Chlorbenzol wird mittels Wasserdampfdestillation abgetrennt. Der verbleibende Rückstand wird dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Der nach dem Entfernen des Dichlormethans verbleibende Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO_2; Petrolether/Dichlormethan 1 : 2) von nicht umgesetztem Edukt getrennt. Ausb.: 1.2 g (66 %) *N*-Formyl-phenothiazin mit Schmp. 145 °C (Lit. [17]: 145 °C).

Versuch 14: Aus 3.60 g (24.0 mmol) Benzaldehyd-ethylenacetal, 5.00 g (18.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 4.60 g (24.2 mmol) Titantetrachlorid erhält man in Chlorbenzol eine schwarz gefärbte Reaktionsmischung. Aus dem Destillat der Wasserdampfdestillation konnte nur Chlorbenzol und Benzaldehyd gewonnen werden.

Versuch 15: In 25 ml Chlorbenzol werden 20 ml [20.2 g (1.96 mmol)] Benzonitril, 5.70 g (21.4 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 5.30 g (27.9 mmol) Titantetrachlorid umgesetzt. Zunächst wird das Benzonitril und **5** vorgelegt. Bei der Zugabe des $TiCl_4$ bildet sich eine gelbe, nicht mehr rührbare Masse. Nach der Zugabe des Chlorbenzols entsteht eine gelbe Suspension, die 12 h bei 20 °C gerührt wird. Bei der Wasserdampfdestillation wird nur Benzonitril und Chlorbenzol übergetrieben; mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ist eine Aldehydbildung nicht nachweisbar.

zu f) Formylierungsversuche an Resorcindimethylether, 1,2-Isopropylidendioxy-benzol (Benzo[d]-1,3-dioxol] und Benzaldehyd-ethylenacetal (2-Phenyl-1,3-dioxolan) mit dem System Tris(dichlormethyl)amin (**5**)*/$ZnCl_2$*

Umsetzung von Resorcindimethylether mit **5***/$ZnCl_2$ in Nitromethan*

2.20 g (16 mmol) Resorcindimethylether und 4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin werden in 20 ml Nitromethan vorgelegt. Unter Rühren gibt man 2.70 g (19.8 mmol) Zinkchlorid zu. Die Reaktionsmischung wird auf 60 – 65 °C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird über Nacht gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die Wasserphase dreimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der grüne Feststoff wird im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält bei 148 °C 0.81 g (4.87 mmol) 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, dies entspricht 30.8 % d. Th.

Umsetzung von 1,2-Isopropylidendioxy-benzol mit **5***/$ZnCl_2$ in 1,2-Isopropylidendioxy-benzol*

4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin werden in 20.0 g (133.2 mmol) 1,2-Isopropylidendioxy-benzol vorgelegt. Unter Rühren gibt man 2.70 g (19.8 mmol) Zinkchlorid zu. Die Reaktionsmischung wird auf 60 – 65 °C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen des Ansatzes wird dieser langsam unter Rühren zu 100 ml einer 0.5M NaOH-Lösung gegeben. Nach dem Rühren über Nacht wird die organische Phase abgetrennt und die Wasserphase dreimal mit 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der braune Rückstand wird über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält dabei 17.30 g (114.7 mmol) 1,2-Isopropylidendioxybenzol (Sdp. 60 – 63 °C/13 Torr) zurück. Weiterhin erhält man einen braunen, unlöslichen, nicht destillierbaren Rückstand.

Umsetzung von Benzaldehyd-ethylenacetal (2-Phenyl-1,3-dioxolan) mit **5***/$ZnCl_2$*

a) 4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin werden in 12.40 g (82.6 mmol) Benzaldehydethylenacetal vorgelegt und auf −20 °C gekühlt. Dann gibt man 2.70 g (19.8 mmol) Zinkchlorid hinzu und rührt 16 h bei einer Temperatur von −20 bis −5 °C. Es entsteht ein braun-schwarzer Niederschlag, der mit 100 ml Wasser versetzt wird. Nach 24stdg. Rühren wurde dreimal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase getrocknet (Natriumsulfat) und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der braune Rückstand wird über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält bei 8.40 g (55.9 mmol) Benzaldehyd-ethylenacetal (Sdp. 45 – 48 °C/50 Torr) zurück. Chromatographisch können Spuren von Benzaldehyd nachgewiesen werden. Weiterhin erhält man einen braunen, unlöslichen, nicht destillierbaren Rückstand.

b) 4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin werden in 12.40 g (82.6 mmol) Benzaldehydethylenacetal vorgelegt und auf −20 °C gekühlt. Dann gibt man 2.70 g (19.8 mmol) Zinkchlorid hinzu und rührt 16 h bei einer Temperatur von −20 bis −5 °C. Es entsteht ein braun-schwarzer Niederschlag. Nach dem Auftauen des Ansatzes wird dieser langsam unter Rühren zu 100 ml einer 0.5 M NaOH-Lösung gegeben. Nach 24stdg. Rühren wird dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase getrocknet (Natriumsulfat) und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der braune Rückstand wird über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält 8.90 g (59.3 mmol) Benzaldehyd-ethylenacetal (Sdp. 45 – 48 °C/50 Torr) zurück. Weiterhin erhält man einen braunen, unlöslichen, nicht destillierbaren Rückstand.

c) 4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 2.40 g (16 mmol) Benzaldehyd-ethylenacetal werden in 20 ml Nitromethan vorgelegt und auf −25 °C gekühlt. Dann gibt man 2.70 g (19.8 mmol) Zinkchlorid hinzu und rührt 16 h bei einer Temperatur von −25 bis −5 °C. Es entsteht ein braun-schwarzer Niederschlag, der wie unter a) beschrieben aufgearbeitet wird. Chromatographisch können Spuren von Benzaldehyd nachgewiesen werden. Der braune, unlösliche Feststoff lässt sich im Ölpumpenvakuum nicht destillieren.

zu g) Suche nach weiteren Aktivatoren für Tris(dichlormethyl)amin (**5**) *(vgl. Tab. 6)*

Versuch 1a: 4.20 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 1.73 g (16 mmol) Anisol werden in 20 ml Nitromethan vorgelegt. Unter Rühren gibt man 0.12 g (0.2 mmol) Ytterbium(III)trifluormethansulfonat zu. Die Reaktionsmischung wird 6 h auf 60 – 65 °C erwärmt, wobei sie sich unter Gasentwicklung rot färbt. Nach dem Rühren über Nacht gibt man 100 ml Wasser zu und führt eine Wasserdampfdestillation durch. Nachdem 800 ml Destillat gesammelt wurden, bricht man die Destillation ab (Prüfung auf Aldehyd mittels einer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung). Die organische Phase wird abgetrennt und die Wasserphase dreimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 0.41 g einer leicht gelblichen Flüssigkeit, in der 0.38 g (3.51 mmol) Anisol und 0.02 g (0.15 mmol) Anisaldehyd ($o/p = 9:34$) enthalten sind (GC). Ausbeute: 0.9 %.

Versuch 1b: 1.73 g (16 mmol) Anisol werden in 20 ml Nitromethan mit 1.07 g (2.0 mmol) Yttriumtrifluormethansulfonat und 4.20 g (15.8 mmol Tris(dichlormethyl)amin 6 h auf 60 – 65 °C erhitzt. Nach Hydrolyse und Wasserdampfdestillation lassen sich mit 2,4-Dinitrophenylhyrazin im Destillat Spuren von Anisaldehyd nachweisen.

Versuch 2: Wie vorstehend beschrieben werden 4.20 g (15.8 mmol) **5**, 2.7 g (19.8 mmol) Zinkchlorid, 2.8 g Natriumformiat und 1.73 g (16 mmol) Anisol in 20 ml Nitromethan umgesetzt. Der gaschromatographisch bestimmte Anisaldehyd zeigte ein o/p-Verhältnis von 1 : 5.

Versuch 3: 5.26 g (20.0 mmol) Tris(dichlormethyl)amin, 2.16 g (20 mmol) Anisol, 5.66 g (24 mmol) Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester werden, wie bei Versuch 1 beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Im Rückstand, der nach dem Entfernen der Lösungsmittel zurückbleibt, wird der Anisaldehyd gaschromatographisch bestimmt.

Versuch 4a: Umsetzung von Anisol mit Tris(dichlormethyl)amin(**5**)/Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (Stoffmengenverhältnis r = 1 : 2): Ein Gemisch aus 30 ml [29 g (268.2 mmol)] Anisol 5.26 g (20 mmol) Tris(dichlormethyl)amin und 9.44 g (40.0 mmol) Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester wird unter Rühren 3 h auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird hydrolysiert und eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Im Destillat lassen sich mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin Spuren von Anisaldehyd nachweisen.

Versuch 4b: 30 g (277.7 mmol) Anisol werden mit 9.44 g (40.0 mmol) Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester und 5.26 g (20 mmol) Tris(dichlormethyl)amin 6 h auf 100 °C erhitzt. Der Ansatz wird wie üblich aufgearbeitet. Im Destillat sind Anisaldehydspuren nachweisbar.

Umsetzung von Toluol mit Tris(dichlormethyl)amin (**5**) *und verschiedenen Aktivatoren in Toluol (vgl. Tab. 7)*

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Suspension von Tris(dichlormethyl)amin in 50 ml [43.2 g (0.46 mol)] absol. Toluol gibt man bei 0 °C unter Rühren und Ausschluss von Luftfeuchtigkeit die betreffende Lewis-Säure in 4 Portionen zu, Bortrifluorid wird innerhalb von *ca.* 30 min eingeleitet. Nach der Umsetzung (Einzelheiten siehe Tab. 7) wird durch Zugabe von 50 ml Eiswasser hydrolysiert und das Gemisch einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Das Destillat wird mit

2,4-Dinitrophenylhydrazin auf das Vorhandensein von Tolylaldehyd geprüft.

Versuch 1: 6.0 g (22.6 mmol) **5** und 5.89 g (22.6 mmol) Zinn(IV)chlorid werden mit Toluol umgesetzt. Nach der Aufarbeitung lassen sich nur Aldehydspuren nachweisen.

Versuch 2: Nach der Umsetzung von 6.0 g (22.6 mmol) **5** und 4.28 g (22.6 mmol) Zinn(II)chlorid lässt sich nach der Aufarbeitung kein Aldehyd nachweisen.

Versuch 3: In 6.0 g (22.6 mmol) **5** in 50 ml Toluol werden innerhalb 0.5 h 4.50 g (66.4 mmol) Bortrifluorid eingeleitet. Nach Umsetzung und Aufarbeitung sind im Wasserdampfdestillat Aldehydspuren nachweisbar.

Versuch 4: 6.0 g (22.6 mmol) **5** und 13.26 g (97.5 mmol) Zinkchlorid werden mit Toluol 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach der Hydrolyse ist kein Aldehyd nachweisbar.

Versuch 6: Entsprechend der allgemeinen Vorschrift werden 5.26 g (20 mmol) Tris(dichlormethyl)amin in 50 ml Toluol unter Rühren mit 11.96 g (40 mmol) Antimonpentachlorid bei −15 °C versetzt. Nachdem das Gemisch innerhalb von 20 h eine Temperatur von 18 °C angenommen hat wird aufgearbeitet. Es lassen sich im Destillat Spuren von Tolylaldehyd nachweisen.

*Umsetzung von Toluol mit Tris(dichlormethyl)amin (**5**)/$ZnCl_2$ in Nitromethan*

1.5 g (16 mmol) Toluol und 4.2 g (15.8 mmol) Tris(dichlormethyl)amin werden in 20 ml Nitromethan vorgelegt. Man gibt 2.7 g (19.8 mmol) Zinkchlorid hinzu und erwärmt 3 h unter Rühren auf 60 °C. Die Reaktionsmischung wird tiefrot. Man erhält 0.21 g (1.72 mmol) (o/p)-Methylbenzaldehyd. Dies entspricht einer Ausbeute von 11 % d. Th. Das o/p-Verhältnis beträgt *ca.* 9 : 14.

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde vom BMBF, Bonn [Programme: Förderung anwendungsorientierter Forschung und Entwicklung an Fachhochschulen (aFuE), FKZ 170 3300 sowie Nachhaltigkeit in der Chemie, Verbundprojekt: Elektrophile Substitutionsreaktionen an Aromaten mit neuartigen Reagenzien in üblichen Lösungsmitteln und in neuartigen ionischen Flüssigkeiten, FKZ: 03 C 0342I] und vom Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden-Württemberg (Innovatives Projekt: Katalytische, resourcenschonende Synthese für aromatische Aldehyde) gefördert. Den Firmen BASF AG, Ludwigshafen und Bayer AG, Leverkusen danken wir für Chemikalienspenden.

[1] LXII. Mitteilung, W. Kantlehner, G. Simchen, J. Mezger, E. V. Stoyanov, R. Kreß, W. Frey, B. Sievers, Z. Naturforsch. **60b**, 231 (2005).
[2] W. Kantlehner, Eur. J. Org. Chem. 2530 (2003).
[3] W. Kantlehner, M. Vettel, A. Gissel, E. Haug, G. Ziegler, M. Ciesielski, O. Scherr, R. Haas, J. Prakt. Chem. **342**, 247 (2000).
[4] A. Bagno, W. Kantlehner, O. Scherr, J. Vetter, G. Ziegler, Eur. J. Org. Chem. 2947 (2001).
[5] W. Kantlehner, G. Ziegler, M. Ciesielski, O. Scherr, M. Vettel, Z. Naturforsch. **56b**, 105 (2001).
[6] W. Kantlehner, E. Haug, O. Scherr, E. V. Stoyanov, J. Mezger, G. Ziegler, Z. Naturforsch. **59b**, 357 (2004).
[7] K. Grohe, E. Klauke, H. Holtschmidt, H. Heitzer, Liebigs Ann. Chem. **730**, 140 (1969).
[8] Übersichtsartikel zur Synthese von „Amidchloriden“, a) W. Kantlehner, Adv. Org. Chem. Vol. 9/2, 66 (1979); b) G. Simchen, in J. Falbe (ed.): Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage Vol. E5, S. 30 ff, Thieme Verlag Stuttgart (1985).
[9] E. Allenstein, F. Sille, Chem. Ber. **111**, 921 (1978).
[10] Übersichtsartikel zur Synthese aromatischer Aldehyde: a) O. Bayer, in E. Müller (ed.): Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Vol. VII/1, S. 16 ff, Thieme Verlag Stuttgart (1954); b) G. A. Olah, S. J. Kuhn, in G. A. Olah (ed.): Friedel-Crafts and Related Reactions Vol. III/2, S. 1153, Interscience Publishers New York, London, Sidney (1964); c) D. P. N. Satchell, R. S. Satchell, in S. Patai (ed.): The Chemistry of the Carbonyl Groups, S. 233, Interscience Publishers London, New York, Sidney, Toronto (1966); d) G. Simchen, in J. Falbe (ed.): Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Vol. E3, S. 16, 19, 28, 31, 32, 36, 94, Thieme Verlag Stuttgart, New York (1983); e) G. A. Olah, L. Ohannesian, M. Arvanaghi, Chem. Rev. **87**, 671 (1987).
[11] C. Reichardt, J. Prakt. Chem. **341**, 609 (1999).
[12] G. A. Olah, S. J. Kuhn, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2380 (1960).
[13] J. Nie, J. Xu, G. Zhou, J. Chem. Res. (S) 446 (1999).
[14] Übersichtsartikel zur Verwendung von Triflaten der seltenen Erden in der Organischen Synthese: a) S. Kobayashi, Eur. J. Org. Chem. 15 (1999); b) S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W. W.-L. Lem, Chem. Rev. **102**, 2227 (2002).
[15] R. C. Weast (ed.): Handbook of Chemistry and Physics, 52. Aufl., C-137, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1979).
[16] siehe l. c. [15], C-115.
[17] A. Canquil, A. Casadevall, C. R. Acad. Sci. Paris **236**, 1569 (1953).
[18] S. Klaus, H. Neumann, A. Zapft, D. Strübing, S. Hübner, J. Almena, T. Riermeier, P. Groß, M. Sarich, W.-R. Krahnert, K. Rossen, M. Beller, Angew. Chem. **118**, 161 (2006); Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 154 (2006).