



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 47/575

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**628 606**

⑲ Gesuchsnummer: 1325/77

⑳ Anmeldungsdatum: 03.02.1977

㉑ Priorität(en): 05.02.1976 GB 4577/76  
02.07.1976 GB 27675/76

㉒ Patent erteilt: 15.03.1982

㉓ Patentschrift veröffentlicht: 15.03.1982

㉔ Inhaber:  
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,  
Den Haag (NL)

㉕ Erfinder:  
Herbert Paul Rosinger,  
Tunstall/Sittingbourne/Kent (GB)  
Derek Alexander Wood, Sittingbourne/Kent (GB)  
Roger Arthur Sheldon, Amsterdam (NL)

㉖ Vertreter:  
Kirker & Cie, Genève

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von m-Aryloxybenzaldehyden.**

⑤⑦ Für die Herstellung von meta-Aryloxybenzaldehyden aus einem Gemisch aus meta-Aryloxybenzyl- und -benzalhalogeniden wird in erster Stufe das Gemisch mit Formaldehyd und Ammoniak oder mit Hexamethylen-tetramin umgesetzt, worauf man in zweiter Stufe das Umsetzungsprodukt unter sauren Bedingungen zum m-Aryloxybenzaldehyd hydrolysiert.

Zweckmässig wird das Ausgangsgemisch durch Halogenieren des entsprechenden meta-Aryloxytoluols mit gasförmigem Halogen bei höherer Temperatur in Anwesenheit eines Freiradikalinitiators hergestellt.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Meta-Aryloxybenzaldehyden, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer ersten Stufe ein Gemisch aus den entsprechenden Meta-Aryloxybenzyl- und -benzalhalogeniden mit Ammoniak und Formaldehyd oder mit Hexamethylentetramin umsetzt bis ein Gemisch enthaltend ein Benzylhalogenid-Komplexsalz und unverändertes Benzalhalogenid erhalten wird, worauf man in zweiter Stufe das resultierende Gemisch unter sauren Bedingungen zu dem Meta-Aryloxybenzaldehyd hydrolysiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die erste Stufe unter wässrigen Bedingungen durchführt.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in zweiter Stufe die Hydrolyse bei einem pH-Wert im Gebiet von 3 bis 6,5 durchführt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolyse in Anwesenheit von Essigsäure durchführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrolyse in Anwesenheit einer Mineralsäure durchführt.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Hydrolysestufe verwendete(n) Säure(n) während der ersten Verfahrensstufe anwesend ist (sind).

7. Anwendung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, an einem Gemisch aus Meta-Aryloxybenzyl- und -benzalhalogeniden, das hergestellt ist durch Halogenieren des entsprechenden Meta-Aryloxytoluols mit gasförmigem Halogen bei höherer Temperatur in Anwesenheit eines Freiradikalinitiators.

8. Anwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus Meta-Aryloxybenzyl- und -benzalbromiden verwendet, das hergestellt ist durch Einwirkung von gasförmigem Brom auf Meta-Aryloxytoluol bei einer Temperatur von 180 bis 250 °C.

9. Anwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Bromidgemisch verwendet, das in Anwesenheit von Ultraviolettlicht als Freiradikalinitiator hergestellt ist.

10. Anwendung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Bromidgemisch verwendet, bei dessen Herstellung das Brom in einem molaren Überschuss von 10 bis 30% über das Meta-Aryloxytoluol vorhanden war.

11. Anwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus Meta-Aryloxybenzyl- und -benzalchloriden verwendet, das hergestellt ist durch Einwirkung von gasförmigem Chlor auf ein Meta-Aryloxytoluol in einem nichtpolaren Lösungsmittel bei 40 bis 100 °C.

12. Anwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Chloridgemisch verwendet, das hergestellt ist in einem halogenierten Kohlenwasserstoff als nichtpolarem Lösungsmittel.

13. Anwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Chloridgemisch verwendet, das hergestellt ist in Tetrachlorkohlenstoff als nichtpolarem Lösungsmittel.

14. Anwendung nach Anspruch 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Chloridgemisch verwendet, bei dessen Herstellung Benzoylperoxid oder Azoisobutyronitril als Freiradikalinitiator vorhanden waren.

15. Anwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Chloridgemisch verwendet, bei dessen Herstellung die Reaktion zwischen dem Meta-Aryloxytoluol und dem Chlor nach Umsetzung von 95 bis 99% des Meta-Aryloxytoluols unterbrochen wurde.

16. Anwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Chloridgemisch verwendet, bei dessen Herstellung die Konzentration des Meta-Aryl-

oxytoluols im Lösungsmittel im Gebiet von 5 bis 50 Gew.-% lag.

17. Anwendung nach Anspruch 7 zur Herstellung von Meta-Phenoxybenzaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus m-Phenoxybenzylhalogenid und m-Phenoxybenzaldehyd verwendet, das durch Halogenieren von Meta-Phenoxytoluol hergestellt ist.

18. Anwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man den m-Phenoxybenzaldehyd aus dem Reaktionsgemisch in Form seines Bisulfitadduktes abtrennt, aus dem man ihn dann wieder in Freiheit setzt.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von m-Aryloxybenzaldehyden, die wertvolle Zwischenprodukte darstellen und z. B. zur Herstellung von Pestiziden mit einer Metaaryloxybenzylgruppe geeignet sind. Solche Pestizide sind z. B. die Metaaryloxybenzylester von substituierter Cyclopropan-carbonsäure und Chlorphenylelessigsäuren, die hervorragende Insektizideigenschaften aufweisen.

Ein möglicher Weg zur Herstellung eines m-Aryloxybenzaldehyds ist die Halogenierung des entsprechenden m-Aryloxytoluols zum Benzylhalogenid und Überführung des letzteren in den Benzaldehyd. Obgleich dieser Weg grundsätzlich geeignet ist, weist er doch gewisse Nachteile auf, da man (1.) die Halogenierungsbedingungen genau kontrollieren muss, um die maximale Ausbeute an Benzylhalogenid auf Kosten der Gesamtausbeute an anderen halogenierten Produkten (z. B. Benzalhalogenid und ringhalogenierte Produkte) zu erhalten und da (2.) die Ausbeute an Benzylhalogenid nur selten höher ist als 70%.

Es wurde nun gefunden, dass man diese Nachteile mindestens verringern kann, wenn man ein modifiziertes Verfahren anwendet, mit dessen Hilfe man ein Gemisch aus dem Benzyl- und dem Benzalhalogenid, in den Aldehyd überführen kann. Erfindungsgemäss wird in erster Stufe ein Gemisch aus entsprechenden Meta-Aryloxybenzyl- und -benzalhalogeniden mit Ammoniak und Formaldehyd umgesetzt, worauf man in zweiter Stufe das resultierende Produkt unter sauren Bedingungen zum m-Aryloxybenzaldehyd hydrolysiert.

Anstelle von Ammoniak und Formaldehyd kann man in der ersten Stufe Hexamethylentetramin verwenden, mit dem man offensichtlich aufgrund des chemischen Gleichgewichtes zwischen letzterer Verbindung und Ammoniak und Formaldehyd die gleichen Resultate erhält. Ammoniak und Formaldehyd können in diesem Sinn als Vorläufer von Hexamethylentetramin, bzw. das letztere als Quelle für Ammoniak und Formaldehyd angesehen werden.

Die erste Stufe des erfindungsgemässen Verfahrens muss zwar nicht unbedingt im wässrigen Medium durchgeführt werden, sondern verläuft auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln, wie Chloroform, jedoch arbeitet man am besten im wässrigen Medium, um damit die Hydrolyse in der zweiten Stufe des Verfahrens vorwegzunehmen. Wässriges Ammoniak, Formalin oder wässriges Hexamethylentetramin können daher verwendet werden. Die erste Verfahrensstufe ist eine exothermische Reaktion, so dass im allgemeinen keine Wärme angewendet werden muss, um sie in Gang zu setzen; praktisch liegt die Umsetzungstemperatur zweckmässigerweise im Gebiet von 10 bis 150 °C.

Das Produkt aus der ersten Stufe des erfindungsgemässen Verfahrens ist ein Gemisch aus einem Benzylhalogenid-Komplexsalz und im wesentlichen unverändertem Benzalhalogenid; man kann beide Produkte isolieren und sie dann der Hydrolyse unterwerfen, jedoch hat sich dies als unnötig erwiesen, da die

Hydrolyse des Reaktionsgemisches aus der ersten Verfahrensstufe glatt und wirksam verläuft. Die Hydrolyse wird vorzugsweise durchgeführt bei einem pH-Wert von 3 bis 6,5, wobei besonders gute Resultate bei einem pH-Wert von 5 bis 6 erhalten werden. Die für diese pH-Wert zu verwendende Säure kann organisch oder anorganisch sein; zweckmässig sind z. B. Essigsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure. Besonders bewährt hat sich Essigsäure, insbesondere eine Essigsäure von 50 Gew.-%. Die Hydrolyse kann so bewirkt werden, dass man das angesäuerte Reaktionsgemisch unter Rückfluss hält oder auf andere geeignete Weise; die Temperatur beträgt dabei 80 bis 200 °C, wobei 80 bis 120 °C bevorzugt sind.

Als besonders zweckmässig erwies es sich, wenn man die erste Stufe des erfindungsgemässen Verfahrens in Anwesenheit derjenigen Säure durchführt, die auch für die Hydrolyse verwendet wird, wobei man besonders gute Ausbeuten erhält. So kann man z. B. in der ersten Stufe das Benzyl- und das Benzalhalogenid einer Lösung von Hexamethylentetramin in Essigsäure zufügen und das Gemisch unter Rückfluss erwärmen.

Es wurde ferner gefunden, dass sich die Hydrolyse besonders leicht in Anwesenheit einer Mineralsäure, z. B. von Chlorwasserstoffsäure, durchführen lässt, die dann in der ersten oder in der zweiten Stufe oder gegebenenfalls erst gegen Ende der Hydrolyse-reaktion zugefügt werden kann.

Ein beträchtlicher Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, dass man Gemische aus Benzyl- und Benzalhalogeniden in beliebigem Anteilsverhältnis verwenden kann. Da die bekannten Verfahren zur Herstellung von Benzylhalogenid zur gleichzeitigen Entstehung von etwas Dihalogenid, d. h. etwas Benzalhalogenid, führen, verfügt man über Gemische, die erfindungsgemäss ohne weiteres in den entsprechenden Benzaldehyd überführt werden können, ohne dass man das Dihalogenid vorher abtrennen muss. Es ist überraschend, dass das Dihalogenid während der Umsetzung in der ersten Verfahrensstufe nicht merklich angegriffen wird und dass es zusammen mit dem Benzylhalogenidkomplex hydrolysiert wird, so dass sich in der zweiten Stufe der gewünschte Aldehyd bildet.

Ausgezeichnete Ausbeuten an Aldehyd wurden erhalten mit Gemischen aus Benzyl- und Benzaldehyd und Benzyl- und Benzalchlorid.

Das Gemisch aus Benzyl- und Benzalhalogeniden kann man auf beliebige Weise bereiten, und es wurde gefunden, dass dies am besten durch Halogenierung des entsprechenden Toluols erreicht wird. Gemäss einem besonderen Aspekt der Erfindung kann daher das Gemisch aus Metaaryloxybenzylhalogenid und -benzalhalogenid, das als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemässe Verfahren dient, durch Halogenierung des entsprechenden m-Aryloxytoluols mit gasförmigem Halogen bei höherer Temperatur in Anwesenheit eines Freiradikalinitiators hergestellt werden. Die Temperatur bei der Halogenierung hängt weitgehend von der Art des verwendeten Halogens sowie davon ab, dass man eine Ringhalogenierung des Toluols vermeiden muss. Im allgemeinen liegt der Temperaturbereich für die Halogenierungsreaktion bei 50 bis 250 °C.

Wenn eine Bromierung in Frage kommt, so hat es sich gezeigt, dass man bessere Resultate erhält, wenn man das Meta-Aryloxytoluol mit gasförmigem Brom bei einer Temperatur von 180 bis 250 °C, vorzugsweise unter Einwirkung von Ultraviolett-Licht als Freiradikalinitiator, durchführt. Für eine möglichst hohe Gesamtausbeute an Benzyl- und Benzaldehyd ist es vorteilhaft, wenn das gasförmige Brom im molaren Überschuss anwesend ist, der z. B. mindestens 10% und allgemein gesprochen mindestens 25%, berechnet auf die molare Menge an Ausgangstoluol, beträgt; ein molarer Überschuss von 10 bis 30% kann allgemein angewendet werden. Die Verwendung

des Broms in einem derartigen Überschuss führt unvermeidlich zur Bildung eines grösseren Anteils an Benzaldehyd als die Verwendung von Brom in stöchiometrischer oder etwas geringerer molarer Anteilsmenge. Da jedoch beim erfindungsgemässen Verfahren ohne weiteres sowohl die Mono- wie die Dibromide in den entsprechenden Aldehyd überführt werden, bedeutet die Anwesenheit von grösseren Anteilen an Dibromid in dem resultierenden bromierten Gemisch keinerlei Gefahr. Auf diesem Weg lassen sich Gesamtausbeuten an Benzyl- und Benzaldehyden von mehr als 90% erreichen.

Handelt es sich um die Chlorierung von Meta-Aryloxytoluol, so erreicht man, wie sich gezeigt hat, bessere Resultate, wenn man das Meta-Aryloxytoluol in einem nichtpolaren Lösungsmittel bei Temperaturen von 40 bis 100 °C mit gasförmigem Chlor behandelt, wobei als Freiradikalinitiator vorzugsweise ein Peroxid- oder Azoinitiator, wie Benzoylperoxid oder Azoisobutyronitril (AIBN) anwesend ist. Das nichtpolare Lösungsmittel für die Chlorierung muss so gewählt werden, dass es die Bildung von ringchlorierten Produkten nicht fördert und bei den vorwiegenden Chlorierungsbedingungen selbst im wesentlichen nicht angegriffen wird. Allgemein ist zu sagen, dass für diese Reaktion halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorkohlenstoff und Chlorbenzol, brauchbar sind; besonders mit Tetrachlorkohlenstoff wurden ausgezeichnete Resultate erhalten. Um die Chlorierung des Toluols in der Seitenkette zu begünstigen und die Ringchlorierung zu unterdrücken, hat es sich als wünschenswert erwiesen, die Chlorierung des Toluols in hohen Konzentrationen von z. B. über 60 Gew.-% Toluol im Lösungsmittel zu verhindern; Konzentrationen in der Grössenordnung von 5 bis 50 Gew.-% sind im allgemeinen bevorzugt. Ausserdem sollte man die Umsetzung des Toluols nicht bis zur Vollständigkeit verlaufen lassen, da man sonst leicht unerwünschte chlorierte Produkte erhält; die Reaktion sollte daher bei einem Umsetzungsgrad von 95 bis 99%, zweckmässigerweise 98 oder 99%, berechnet auf Meta-Aryloxytoluol, abgebrochen werden. Wie bei der Bromierung erhält man auch hier im allgemeinen Ausbeuten an Mono- und Dichlorid von mehr als 90%, oft über 95%.

Die Art des Meta-Aryloxy-substituenten im Ausgangsmaterial und im erfindungsgemässen Produkt ist unwichtig, jedoch ist im Hinblick auf seine Bedeutung für die Synthese von synthetischen Pyrethroid-Pestiziden der Meta-Phenoxybenzaldehyd das gesuchteste Handelsprodukt.

Wie ersichtlich, bedeutet das erfindungsgemässe Verfahren daher einen wertvollen Weg zur Erzeugung von Meta-Phenoxybenzaldehyd aus Meta-Phenoxytoluol, der den Vorteil hat, dass die Isolierung eines bestimmten Zwischenchlorids oder -bromids zur Überführung in den Aldehyd wegfällt. Ein wichtiger Vorteil des Verfahrens ist seine Flexibilität, die sich darin ausdrückt, dass man damit ein Gemisch von beliebigen Anteilen an Meta-Phenoxybenzylhalogenid und Meta-Phenoxybenzalhalogenid (d. h. ein Gemisch aus den Mono- und Dihalogeniden) in den gewünschten Aldehyd überführen kann.

Gemäss einer besonderen Durchführungsform besteht daher die Erfindung in einem Verfahren zur Herstellung von Meta-Phenoxybenzaldehyd, das folgende Stufen umfasst:

- (a) Man bereitet ein Gemisch aus Meta-Phenoxybenzylhalogenid und Meta-Phenoxybenzalhalogenid durch Halogenieren von Meta-Phenoxytoluol mit gasförmigem Halogen bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit eines Freiradikalinitiators;
- (b) man setzt das gemäss (a) bereitete Gemisch aus Halogeniden mit Ammoniak und Formaldehyd oder mit Hexamethylentetramin um und
- (c) hydrolysiert das Reaktionsprodukt aus (b) unter sauren Bedingungen zu dem Meta-Phenoxybenzaldehyd.

Die Erfindung sei anhand der Beispiele näher erläutert.

## Beispiel 1

## (a) Herstellung von Meta-Phenoxybenzyl- und -benzalbromid

3-Phenoxytoluol (430 g; 2,337 Mol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in einem 5-Liter-Gefäß mit einem Strom von Brom (473 g; 2,956 Mol) behandelt, wobei in dem Gefäß dicht beim Einlass für das Brom eine Ultraviolettquelle angeordnet war und die Reaktionsteilnehmer kräftig gerührt wurden. Das Brom war in einem Überschuss von 26,5 Mol-% über das Phenoxytoluol vorhanden. Wenn alles Brom zugegeben war (d. h. nach etwa 3 Stunden), liess man das Reaktionsgemisch, durch das ein Stickstoffstrom geleitet wurde, über Nacht abkühlen. Man erhielt 627 g bromierte Produkte in folgender Zusammensetzung:

3-Phenoxytoluol (nicht umgesetzt)	2,1%
3-Phenoxybenzylbromid	61,5%
3-Phenoxybenzalbromid	36,4%

## (b) Herstellung von Meta-Phenoxybenzaldehyd

Das in Stufe (a) erhaltene Bromierungsgemisch wurde zu 1 Liter Eisessig und 350 g Hexamethylentetramin (2,5 Mol) zugefügt, worauf noch 1 Liter Wasser zugegossen wurde. Nachdem das Gemisch 4 Stunden unter Rückfluss (bei 150 °C) gehalten worden war, wurden 500 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure und nach weiteren 5 Minuten noch 700 ml Wasser zugegeben, worauf das neue Gemisch noch 15 Minuten auf Rückflusstemperatur erhitzt wurde.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch Ausgießen in Eiswasser wurde das Reaktionsgemisch mit Methyldichlorid (3 × 500 ml) extrahiert. Die kombinierten Extrakte wurden mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung neutralisiert (pH 7 bis 8), worauf sie mit 1 Liter Wasser ausgewaschen, mit 10%iger eiskalter Chlorwasserstoffsäure versetzt und nochmals mit 1 Liter Wasser gewaschen wurde. Nach Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde das Methyldichlorid abdestilliert und das Produkt unter Hochvakuum (0,1 mm Hg) entgast; man erhielt 430,5 g (2,172 Mol) 3-Phenoxybenzaldehyd.

Die N.M.R.-Analyse des obigen Produktes liess einen Reinheitsgrad von 95% erkennen und die G.L.C.-Analyse zeigte, dass sowohl das Benzyl- wie das Benzalbromid restlos umgesetzt worden waren. Die erwähnte Ausbeute an 2,172 Mol 3-Phenoxybenzaldehyd betrug, berechnet auf das 3-Phenoxytoluol (2,337 Mol) als Ausgangsprodukt, 93%.

## Beispiel 2

## Herstellung von Meta-Phenoxybenzaldehyd aus den entsprechenden Benzyl- und Benzalbromiden

Bromiertes m-Phenoxytoluol (33,65 g), erhalten gemäss Beispiel 1 (a), wurde zu einer Lösung von Hexamethylentetramin (16,8 g) in Chloroform (140 ml) zugegeben. Nach Rühren über Nacht wurde das Gemisch abfiltriert und das zurückbleibende Salz (41,5 g) in Essigsäure (35 ml) und Wasser (35 ml) gelöst und die Lösung 4 Stunden unter Rückfluss gehalten. Nach Zugabe von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure (27 ml) wurde der Rückfluss noch eine halbe Stunde fortge-

setzt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid (3 × 20 ml) extrahiert und der organische Extrakt mit Natriumbicarbonatlösung neutralisiert, worauf das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand destilliert wurde. Man erhielt in einer Ausbeute von 61% 14,6 g m-Phenoxybenzaldehyd als farblose Flüssigkeit von K.p. 140 bis 141 °C/1 mm Hg.

## Beispiel 3

## Herstellung von m-Phenoxybenzaldehyd aus den entsprechenden Benzyl- und Benzalchloriden

Ein Gemisch aus 3-Phenoxybenzylchlorid und 3-Phenoxybenzalchlorid (50 g) mit einem Gehalt an 60% Monochlorid und 40% Dichlorid, wurde zu einer Lösung von Hexamethylentetramin (35 g) in Essigsäure (100 ml) zugegeben. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wurde das Gemisch 4 Stunden auf Rückfluss gehalten, worauf ihm konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und der Rückfluss weitere 15 Minuten fortgesetzt wurde.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Methylenchlorid (3 × 50 ml) extrahiert und die kombinierten Extrakte mit wässriger Natriumbicarbonatlösung neutralisiert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhielt in einer Ausbeute von 97% 41,9 g 3-Phenoxybenzaldehyd.

## Beispiel 4

## Herstellung von m-Phenoxybenzaldehyd aus den entsprechenden Benzyl- und Benzalbromiden

Eine 40%ige Formalinlösung (50 ml) wurde auf 10 °C gekühlt und dann 15 Minuten lang mit 35%igem wässrigem Ammoniak (25 ml) behandelt. Dann wurden 25 g des nach Beispiel 1 (a) erhaltenen rohen Bromidgemisches zugegeben und das Gemisch unter Stickstoff 4 Stunden lang gerührt, worauf es mit Essigsäure (50 ml) angesäuert und 3 Stunden unter Rückfluss gehalten wurde. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Toluol (25 ml) extrahiert und der Extrakt mit Natriumbicarbonat bis zur Neutralität gewaschen. Die Toluollösung des rohen 3-Phenoxybenzaldehyds wurde mit der gleichen Menge Äthanol verdünnt und mit einer gesättigten wässrigen Natriumbisulfatlösung verrührt. Die dabei gebildete Bisulfatverbindung wurde abfiltriert und mit Toluol von gefärbten Verunreinigungen frei gewaschen. Nach Trocknen unter Vakuum erhielt man 20,5 g gereinigte 3-Phenoxybenzaldehyd-Bisulfatverbindung, die bei Behandlung mit verdünnter Mineralsäure den reinen 3-Phenoxybenzaldehyd freigab. Ausbeute, berechnet auf das Chloridgemisch: 77%.

## Beispiele 5 bis 7

## Herstellung eines Gemisches aus m-Phenoxybenzylchlorid und m-Phenoxybenzalchlorid

In eine unter Rückfluss (80 °C) gehaltene Lösung von m-Phenoxytoluol (10 g) und Initiator (0,25 g) in Tetrachlorkohlenstoff (100 ml) als Lösungsmittel wurde Chlor eingeleitet. Es wurde eine Versuchsreihe mit verschiedenen Reaktionszeiten und verschiedenen Initiatoren durchgeführt, deren Resultate aus Tabelle I hervorgehen.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Initiator	Reaktionszeit (h)	Umsetzung von Toluol (%)	Zusammensetzg. d. Produkts (Gew.-%)		Selektivität (%) (Mono- + Dichlorid)
				Mono-chlorid	Dichlorid	
5*	AIBN	0,75	77	84,5	14,9	99,4
		1,00	93	74,5	24,2	98,7
		1,50	99	54,9	42,0	96,9
6*	AIBN	3,00	100	2,7	66,3	69,0
7*	BP	1,00	98	67,3	32,1	99,4

Tabelle I (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Initiator	Reaktionszeit (h)	Umsetzung von Toluol (%)	Zusammensetzung d. Produkts (Gew.-%)			Selektivität (%) (Mono- + Dichlorid)
				Mono-chlorid	Di-chlorid	Verunreinigungen**	
Ver-gleichs-beispiel	—	1,00	14	61,0	11,0	28,0	72,0
		3,00	27	65,0	8,5	26,5	73,5
		7,00	47	64,0	9,4	26,6	73,4

\* mit Stickstoffspülung  
 AIBN = Azoisobutyronitril  
 BP = Benzoylperoxid  
 \*\* kern-chlorierte Produkte

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Selektivität (d. h. die Summe an Mono- und Dichlorid in Gew.-%) von der Anwesenheit eines Freiradikalinitiators und davon abhängig, dass man die völlige Umsetzung des Toluols verhindert (siehe Beispiel 6, wo die Selektivität verhältnismässig schlecht ist, wenn man die Reaktion bis zur völligen Umsetzung verlaufen lässt).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde gezeigt, dass die Selektivität ausserdem von der Toluolkonzentration im Lösungsmittel abhängt, d. h. mit steigender Toluolkonzentration merklich zurückgeht.

#### Beispiel 8

Herstellung von m-Phenoxybenzaldehyd aus den entsprechenden Benzyl- und Benzalchloriden

Eine auf 10 °C abgekühlte 40%ige Formalinlösung (150 ml) wurde 15 Minuten mit 35%igem wässrigem Ammoniak (75 ml) behandelt. Dann wurde ein Gemisch aus 3-

15 Phnoxybenzylchlorid und 3-Phenoxybenzalchlorid, enthaltend 70% Mono- und 30% Dichlorid (50 g) zugefügt und das Ganze unter Stickstoff 3 Stunden gerührt. Nach Ansäuern mit 150 ml Essigsäure wurde das Gemisch weitere 3 Stunden ohne  
 20 Erwärmen gerührt und dann 4 Stunden unter Rückfluss gehalten. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Toluol (100 ml) extrahiert und der Extrakt bis zur Neutralität mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen. Die Toluollösung von rohem-3-Phenoxybenzaldehyd wurde nun mit einer gleichen  
 25 Menge Äthanol verdünnt und mit einer gesättigten wässrigen Natriumbisulfitlösung verrührt. Das gebildete Bisulfitaddukt wurde abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Nach Trocknen unter Vakuum erhielt man 63,0 g gereinigte 3-Phenoxybenzaldehyd-Bisulfitverbindung, die bei Behandlung mit verdünnter  
 30 Mineralsäure den reinen 3-Phenoxybenzaldehyd freigab. Ausbeute, berechnet auf Chloridgemisch: 95%.