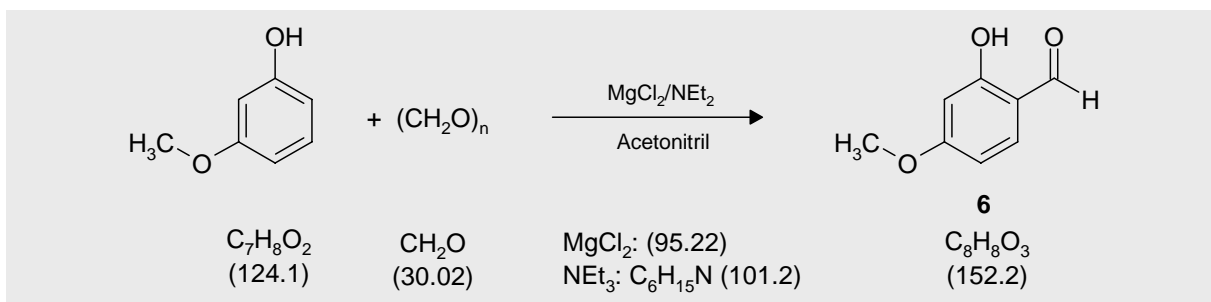


7.3.6 *ortho*-Formylierung von 3-Methoxyphenol mit Formaldehyd in Gegenwart von $\text{MgCl}_2/\text{Triethylamin}$ zu 4-Methoxysalicylaldehyd (**6**)

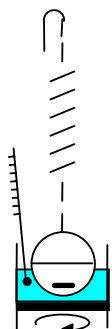


Arbeitsmethoden: Umkristallisation

Chemikalien

3-Methoxyphenol	Sdp. 113–115 °C/7 hPa, $d = 1.15$ g/ml.
Paraformaldehyd	Schmp. 120–170 °C, Dampfdruck bei 20 °C: 2 hPa. Cancerogen.
Magnesium(II)-chlorid	wasserfrei.
Triethylamin	Sdp. 90 °C, $d = 0.73$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 69 hPa. Verursacht Verätzungen . Sofort mit viel Wasser abspülen.
Acetonitril	Sdp. 82 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 97 hPa.
Ethanol	Sdp. 78 °C, $d = 0.79$ g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 59 hPa.

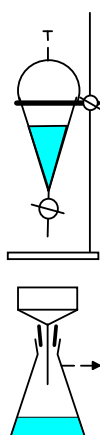
Durchführung



Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

In einer trockenen Apparatur aus 500-ml Rundkolben mit Magnetrührstab, Rückflusskühler und Trockenrohr werden 20.0 mmol (4.96 g, 4.3 ml) 3-Methoxyphenol, 60 mmol (5.70 g) wasserfreies Magnesiumchlorid 0.15 mol (15.2 g, 20.8 ml) wasserfreies Triethylamin in 200 ml wasserfreiem Acetonitril vorgelegt. Zu der Mischung werden 0.27 mol (8.10 g) Paraformaldehyd gegeben, dann wird 90 Minuten zum Sieden erhitzt.

Isolierung und Reinigung



Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit 60 ml 2 M Salzsäure versetzt, in einen Scheidetrichter überführt und zweimal mit je 100 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert ($\rightarrow \mathbf{E}_1$). Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit 20 ml 2 M Salzsäure und 40 ml Wasser gewaschen ($\rightarrow \mathbf{E}_1$) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel ($\rightarrow \mathbf{E}_2$) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert ($\rightarrow \mathbf{R}_1$). Der Destillationsrückstand wird mit 40 ml Essigsäureethylester versetzt, 30 Minuten im Eisbad gekühlt, auf einem kleinen Büchnertrichter abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Kieselgel getrocknet. Ausbeute, Schmelzpunkt des Rohprodukts?

Zur Umkristallisation prüfe man folgende Lösungsmittel und protokolliere die Löslichkeit:

- Cyclohexan (Sdp. 80, DK 2) ($\rightarrow \mathbf{E}_3$)
- Essigsäureethylester (Sdp. 77 °C, DK 6) ($\rightarrow \mathbf{E}_3$)
- Ethanol (Sdp. 78 °C, DK 24.3) ($\rightarrow \mathbf{E}_3$)
- Ethanol/Wasser ($\rightarrow \mathbf{E}_4$)

Das Rohprodukt unter leichtem Erwärmen (Badtemperatur 40 °C) in etwa 5 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 2 ml Wasser wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und der verschlossene Kolben über Nacht zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Das kristalline Produkt wird auf einem Hirschtrichter abgesaugt, mit ca. 2 ml eiskaltem 50-proz. wässrigen Ethanol nachgewaschen (Mutterlauge → **E₄**) und im Vakuumexsikkator über Silicagel getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt der reinen Verbindung. Ausbeute an **6**: 55–60%, Schmp. 42–43 °C.

Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

E₁: Wässrige Phasen: Neutralisation mit Natronlauge → Entsorgung (H₂O mit RHal/Halogenid).

E₂: Trockenmittel → Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

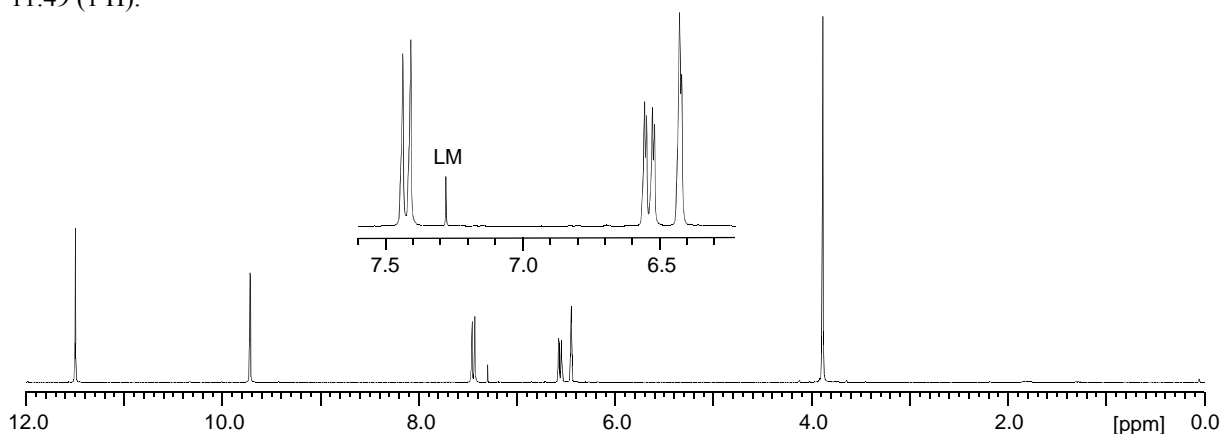
E₃: Wasserfreie Mutterlaugen → Entsorgung (RH).

E₄: Wässrige Mutterlauge → Entsorgung (H₂O mit RH).

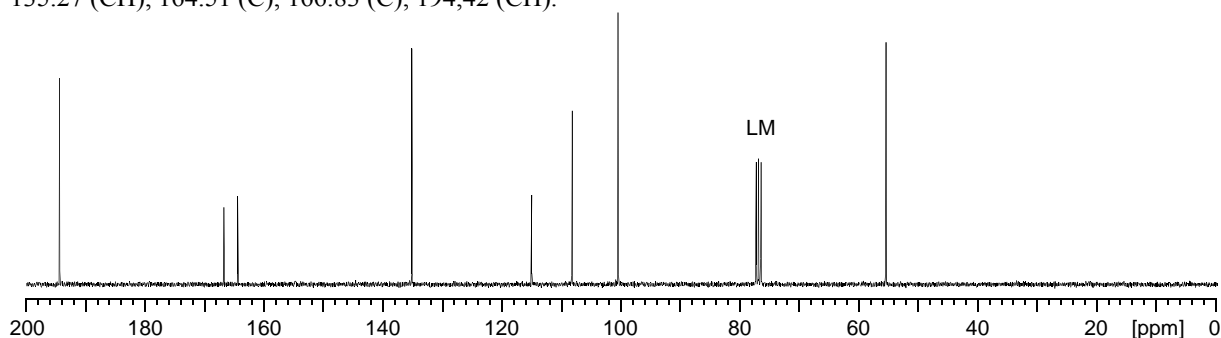
R₁: Abdestilliertes Lösungsmittel → Recycling (*tert*-Butylmethylether).

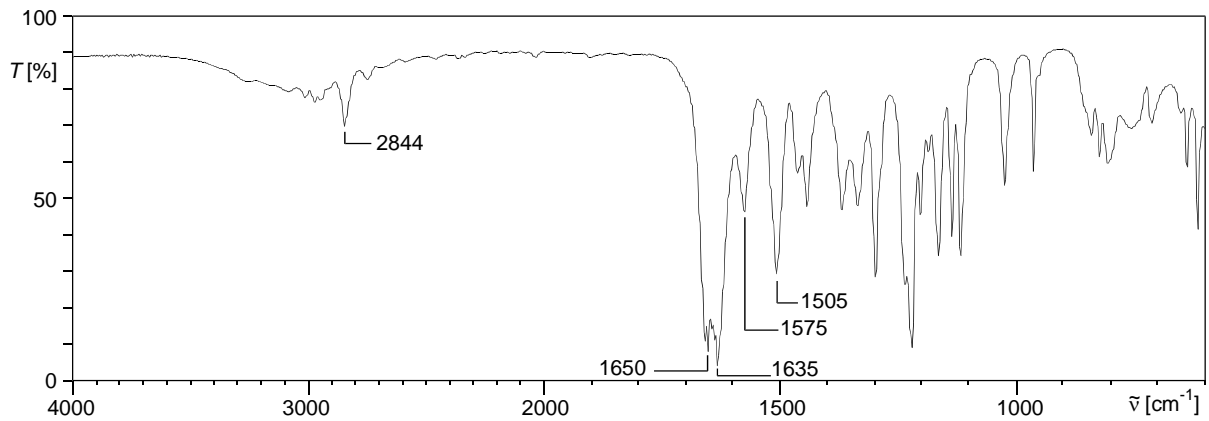
Auswertung des Versuchs

¹H-NMR-Spektrum von **6** (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.85 (3 H), 6.42 (1 H), 6.54 (1 H), 7.43 (1 H), 9.71 (1 H), 11.49 (1 H).

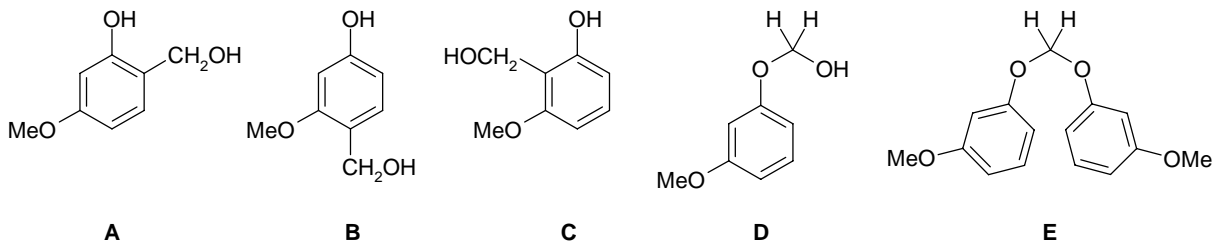


¹³C-NMR Spektrum von **6** (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 55.72 (CH₃), 110.65 (CH), 108.38 (CH), 115.16 (C), 135.27 (CH), 164.51 (C), 166.83 (C), 194.42 (CH).



IR-Spektrum von 6 (KBr):

* Formulieren Sie den zu **6** führenden Reaktionsmechanismus (Siehe auch [Einführung zu Kap. 7.3](#)).

Weitere denkbare Reaktionsprodukte:

* Mit welchen spektroskopischen Daten und einfachen Versuchen lassen sich **A–E** ausschließen?

* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen.

Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Diese Methode erlaubt die selektive *ortho*-Formylierung einer Vielzahl substituierter Phenole (z.B. 2-Naphthol, 2-, 3- und 4-Alkylphenol, 2-, 3- und 4-Chlorphenol).

[1] N.U. Hofslóken, L. Skatteból, *Acta Chem. Scand.* **1999**, *53*, 258–262.