

**409. Gunther Lock: Über die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure aus aromatischen Aldehyden, IV. Mitteil.: 2-Chlor-6-fluor- und 2.6-Difluor-benzaldehyd.**

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]  
(Eingegangen am 5. September 1936.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten<sup>1)</sup> wird der Einfluß des Fluor-Atoms auf die Abspaltung der Aldehydgruppe unter dem Einflusse von Kalilauge untersucht. Bisher ist nur ein fluorhaltiger, 2,6-disubstituierter Aldehyd, 2-Chlor-6-fluor-benzaldehyd in unreiner Form bekanntgeworden, welchen man aus technischem Chlor-toluidin-Chlorhydrat-(1.2.6) über 2-Chlor-6-fluor-toluol durch Oxydation mit Chromylchlorid erhält<sup>2)</sup>. In folgendem wird dieser Aldehyd aus reinem isomerenfreiem Chlor-toluidin dargestellt, welches aus 2,6-Dinitro-toluol über 2,6-Nitramino-toluol und 2-Nitro-6-chlor-toluol erhalten und nach H. Willstaedt<sup>3)</sup> nach dem Borfluorid-Verfahren in 2-Chlor-6-fluor-toluol übergeführt wird. 2-Chlor-6-fluor-benzaldehyd ist wegen der geringeren Ausbeute (etwa 36% d. Th.) nicht durch Oxydation mit Chromylchlorid, sondern über das Benzalbromid in 77-proz. Ausbeute in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 38.5° dargestellt worden. H. Willstaedt hat ihn nicht krystallisiert, sondern als Öl erhalten, da das „technische“ Chlor-toluidin-Chlorhydrat-(1.2.6) nicht frei von Isomeren zu sein scheint.

Durch Einwirkung von 50-proz. Kalilauge entsteht neben Ameisensäure das bisher nicht beschriebene *m*-Chlor-fluor-benzol, welches eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>747.5</sub> 125—126° bildet und auch aus *m*-Chlor-anilin über das Diazoniumborfluorid erhalten werden kann.

Da aus dem Reaktionsprodukt aus 2-Chlor-6-fluor-benzaldehyd und Kalilauge auch eine geringe Menge 2-Chlor-6-fluor-benzoesäure abgeschieden wird und bei der Destillation des *m*-Chlor-fluor-benzols auch ein geringer höher siedender Rückstand beobachtet wird, der vielleicht den entsprechenden Benzylalkohol darstellt, scheint, wenn auch in untergeordnetem Maße, auch Disproportionierung des Aldehydes stattgefunden zu haben.

2,6-Difluor-benzaldehyd wird aus dem ebenfalls bisher nicht beschriebenen 2,6-Difluor-toluol hergestellt. Letzteres kann aus 2,6-Diamino-toluol nach dem Borfluorid-Verfahren in nennenswerter Weise nicht erhalten werden, obwohl ähnlich aus *m*-Phenylen-diamin in etwa 30-proz. Ausbeute *m*-Difluor-benzol von G. Schiemann und R. Pillarsky<sup>3)</sup> erhalten wird. Es muß daher der Ersatz der Aminogruppen durch Fluor stufenweise durchgeführt werden. 2,6-Nitramino-toluol gibt glatt das entsprechende Diazonium-borfluorid, dessen Zersetzung durch Evakuieren und, ähnlich wie G. Schiemann und R. Pillarsky bei den Nitro-phenyldiazonium-borfluoriden vorgegangen sind, durch Beimischen von Sand gemildert wird. Das entstandene 2-Fluor-6-nitro-toluol, welches schon von J. van Loon und V. Meyer<sup>4)</sup> (aus dem Diazo-piperidid) als Öl und von G. Schiemann<sup>5)</sup> (als Nebenprodukt bei der Nitrierung von *o*-Fluor-toluol) krystallinisch vom Schmp. —2° erhalten wurde, zeigt den Schmp. 6.5—7°.

Durch Reduktion wird 2-Fluor-6-amino-toluol dargestellt, welches nach dem Borfluorid-Verfahren 2,6-Difluor-toluol ergibt; als Neben-

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: B. 68, 1505 [1935].    <sup>2)</sup> H. Willstaedt, B. 64, 2688 [1931].

<sup>3)</sup> B. 62, 3039 [1929].    <sup>4)</sup> B. 29, 841 [1896].    <sup>5)</sup> B. 62, 1794 [1929].

produkt entsteht dabei durch Umkochen das ebenfalls nicht beschriebene 2-Fluor-6-oxy-toluol. Die Halogenierung des 2.6-Difluor-toluols in der Seitenkette geht nur sehr langsam vor sich, nach 3-stdg. Einleiten von Chlorgas in der Siedehitze ist keine Gewichtszunahme zu verzeichnen; besser gelingt die Bromierung, obwohl auch diese im Vergleich zu der vorher beschriebenen, fast augenblicklich verlaufenden, des 2-Chlor-6-fluor-toluols unverhältnismäßig langsam vor sich geht, was z. Tl. durch den niedrigen Siedepunkt ( $112^{\circ}/740$  mm) bedingt ist. Bei Bromierung mit überschüssigem Brom (125% d. Th.) und Verseifung des Reaktionsproduktes mit rauchender Schwefelsäure werden nur etwa 21% d. Th. an 2.6-Difluor-benzaldehyd erhalten, der Rest besteht zum kleineren Teil aus höhersiedenden Aldehyden, zum größeren Teil aus harzigen Stoffen. Ein besseres Ergebnis wird erzielt, wenn man das 2.6-Difluor-benzaldehydbromid abtrennt, reinigt und verseift. Dabei wird keinerlei Harzbildung beobachtet, die Ausbeute bei der Verseifung ist fast quantitativ, die Ausbeute an Aldehyd, bezogen auf angewandten Kohlenwasserstoff, beträgt etwa 48% d. Th. Außerdem wird der Aldehyd auch noch nach der Etardschen Arbeitsweise mittels Chromylchlorids hergestellt<sup>2)</sup>,<sup>3)</sup>, wobei die Ausbeute etwa 18% d. Th. beträgt.

Der Nachweis der Eliminierung der Aldehydgruppe bereitet wegen der großen Flüchtigkeit des gebildeten *m*-Difluor-benzols große Schwierigkeiten, da dieses durch Ausäthern nicht abgeschieden werden kann, da es von Äther durch Destillation nicht trennbar ist. Es kann aber aus dem Reaktionsprodukt direkt herausdestilliert werden, die Ausbeute beträgt etwa 60% d. Th. Die mit weniger Verlusten verbundene Ameisensäure-Bestimmung ergibt etwa 73% d. Th.

Das Fluoratom verhält sich also bei der Kalireaktion *di-ortho*-substituierter Benzaldehyde analog den anderen Halogenatomen. Benzaldehyde, welche in *ortho*-Stellung zur Formylgruppe ein Fluor- und ein Chloratom oder zwei Fluoratome enthalten, geben wie die früher<sup>1)</sup> untersuchten 2.6-Dichlor-, 2.6-Dibrom- und 2-Jod-3.6-dichlor-benzaldehyde mit Kalilauge Abspaltung der Aldehydgruppe als ameisen-saures Salz unter Bildung des entsprechenden Halogen-benzols.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2-Chlor-6-fluor-benzaldehyd<sup>7)</sup>.

Die Darstellung des 2-Chlor-6-fluor-toluols erfolgt aus dem 2.6-Dinitro-toluol über das Nitramino-toluol, Nitro-chlor-toluol und Chlor-toluidin<sup>8)</sup>. Die Ausbeute an 2-Methyl-3-chlor-phenyldiazonium-borfluorid beträgt 91% d. Th., die an 2-Chlor-6-fluor-toluol 81% d. Th.

22 g (0.15 Mol) 2-Chlor-6-fluor-toluol werden bei  $180$ — $220^{\circ}$  mit 53 g Brom allmählich versetzt und das Reaktionsprodukt mit 250 g konz. Schwefelsäure bei  $50$ — $60^{\circ}$  3 Stdn. gerührt, auf Eis gegossen und mit Wasserdampf destilliert. Der bereits im Kühlrohr erstarrende 2-Chlor-6-fluor-

<sup>1)</sup> A. Etard, Ann. chim. [5] **22**, 218 [1881]; E. Bornemann, B. **17**, 1464 [1884].

<sup>2)</sup> Mitbearbeitet von Erich Stoits.

<sup>3)</sup> O. Cunerth, A. **172**, 223 [1874]; E. Noelting, B. **37**, 1018 [1904]; F. Ullmann u. L. Panchaud, A. **350**, 108 [1906]; O. L. Brady u. A. Taylor, Journ. chem. Soc. London **117**, 876 [1920]; H. Willstaedt, B. **64**, 2688 [1931].

benzaldehyd (Schmp. 36.5°) zeigt nach Krystallisation aus Ligroin den Schmp. 38.5°. Die Ausbeute beträgt 18.5 g (77% d. Th.).

0.1145 g Sbst.: 0.1027 g AgCl (Carius).

$C_7H_4OCIF$ . Ber. Cl 22.37. Gef. Cl 22.19.

Semicarbazon und Oxim: Das nach H. Willstaedt<sup>2)</sup> hergestellte Semicarbazon zeigt den angegebenen Schmp. 213° (korr.). Auf analoge Weise wird das Oxim dargestellt und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die farblosen Krystalle zeigen den Schmp. 134° (korr.).

10.34 mg Sbst.: 0.73 ccm N (17°, 743 mm).

$C_7H_5ONClF$ . Ber. N 8.07. Gef. N 8.12.

2-Chlor-6-fluor-benzoesäure: 0.4 g 2-Chlor-6-fluor-benzaldehyd werden mit Silberoxyd (aus 2 g Silbernitrat) in wäbr. Verteilung auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Ansäuern des Filtrates werden 0.4 g 2-Chlor-6-fluor-benzoesäure erhalten, d. s. 91% d. Th. Sie bildet farblose Krystalle vom Schmp. 159° (korr.).

0.1006 g Sbst.: 0.083 g AgCl.

$C_6H_4O_2ClF$ . Ber. Cl 20.32. Gef. Cl 20.41.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 3.2 g (0.02 Mol) 2-Chlor-6-fluor-benzaldehyd werden mit 50 g 50-proz. Kalilauge unter Rühren am Rückflußkühler 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser und Ausäthern werden durch Destillation neben einem geringen höhersiedenden Rückstand 1.95 g *m*-Chlor-fluor-benzol vom Sdp. 761 mm 127—128° erhalten (75% d. Th.).

0.0678 g Sbst.: 0.0739 g AgCl (Carius).

$C_6H_4ClF$ . Ber. Cl 27.17. Gef. Cl 26.96.

Die Hälfte der alkalischen Lösung wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert, wodurch 0.08 g 2-Chlor-6-fluor-benzoesäure erhalten werden. Die andere Hälfte wird mit Phosphorsäure angesäuert, mit Wasserdampf destilliert und im Destillat auf übliche Weise die Ameisensäure bestimmt<sup>9)</sup>. Es werden 4.317 g Kalomel ausgewogen, entspr. 0.422 g Ameisensäure (92% d. Th.).

*m*-Chlor-fluor-benzol: 26 g (0.2 Mol) *m*-Chlor-anilin werden in 110 ccm Salzsäure (*d* 1.19) heiß gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 14 g Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, diazotiert. Durch Versetzen mit 110 ccm 40-proz. Borflußsäure werden 42.5 g Diazonium-borfluorid erhalten (91% d. Th.). Die Zersetzung geht bei etwa 140° glatt vor sich, es werden 16 g *m*-Chlor-fluor-benzol erhalten, d. s. 62% d. Th. (bezog. auf Chlor-anilin).

0.125 g Sbst.: 0.1373 g AgCl.

$C_6H_4ClF$ . Ber. Cl 27.17. Gef. Cl 27.17.

*m*-Chlor-fluor-benzol ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von charakteristisch kohlenwasserstoffartigem Geruch; Sdp.<sub>747.5</sub> 125—126° (korr.).

### 2.6-Difluor-benzaldehyd<sup>10)</sup>.

2-Fluor-6-amino-toluol: 76 g (0.5 Mol) 2.6-Nitramino-toluol<sup>11)</sup> werden mit 120 ccm Salzsäure (*d* 1.19) versetzt und unter Rühren bei —5°

<sup>9)</sup> H. Franzen u. G. Greve, Journ. prakt. Chem. [2] **80**, 368 [1909]; H. Franzen u. F. Egger, Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 323 [1911]; vergl. G. Lock, B. **68**, 1505 [1935].

<sup>10)</sup> Mitbearbeitet von Hanni Glaßner.

<sup>11)</sup> O. I. Brady u. A. Taylor, Journ. chem. Soc. London **117**, 876 [1920].

bis +5° mit einer gesättigten Lösung von 50 g Natriumnitrit diazotiert, filtriert und das Filtrat mit Borflußsäure (aus 200 g 40-proz. Flußsäure und 65 g Borsäure) versetzt. Die Ausbeute an Diazonium-borfluorid beträgt 100 g (80% d. Th.). Der Zersetzungspunkt liegt bei 118°.

2.894 mg Sbst.: 0.4214 ccm N (21°, 744 mm).

$C_7H_6O_2N_3F_4B$ . Ber. N 16.73. Gef. N 16.55.

100 g (0.4 Mol) 3-Nitro-2-methyl-phenyl-diazonium-borfluorid werden in einem 500-ccm-Fraktionierkolben mit 200 g Seesand gemischt und unter Evakuieren zuerst über freier Flamme, später im Luftbade nach Maßgabe des Reaktionsablaufes, welcher am absinkenden Vakuum leicht erkannt werden kann, auf etwa 150° bis schließlich auf 250° erwärmt. Das Destillat wird in Äther aufgenommen, mit Natronlauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Durch Vakuumdestillation des Äther-Rückstandes werden 39 g 2-Fluor-6-nitro-toluol vom Schmp. 6.5—7° und Sdp.<sub>11</sub> 97° erhalten, d. s. 63% d. Th.

6.967 mg Sbst.: 0.56 ccm N (23°, 743 mm).

$C_7H_6O_2NF$ . Ber. N 9.04. Gef. N 9.07.

39 g 2-Fluor-6-nitro-toluol werden in eine Lösung von 190 g kryst. Zinnchlorür in 200 ccm Salzsäure (*d* 1.19) eingetragen und auf dem Wasserbade erhitzt, bis Lösung eingetreten ist. Das beim Erkalten teilweise erstarrende Reaktionsprodukt wird mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Durch Ausäthern und Abdampfen werden 29.5 g Amin erhalten (93% d. Th.).

3.335 mg Sbst.: 0.329 ccm N (23°, 747 mm).

$C_7H_8NF$ . Ber. N 11.2. Gef. N 11.18.

2-Fluor-6-amino-toluol ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwach basischem Geruch, welche mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist und den Sdp.<sub>15</sub> 89.5—90.5° zeigt. Es erstarrt bei —20° nicht, sondern erst bei Abkühlung mit festem Kohlendioxyd in Alkohol, zeigt aber dann den Schmp. 7°.

Acetyl-Verbindung: 1g Fluor-toluidin wird mit 1g Acetanhydrid versetzt, wobei heftige Erwärmung auftritt. Beim Erkalten krystallisieren farblose Nadeln, welche nach Krystallisation aus Alkohol den Schmp. 132° (korr.) zeigen.

7.249 mg Sbst.: 0.525 ccm N (19°, 741 mm).

$C_9H_{10}ONF$ . Ber. N 8.4. Gef. N 8.26.

2.6-Difluor-toluol: 32 g (0.25 Mol) des Fluor-toluidins werden mit 100 ccm Salzsäure (*d* 1.19) versetzt, bei —10° mit einer gesätt. Lösung von 22 g Natriumnitrit diazotiert und 150 ccm 40-proz. Borflußsäure zugegeben. Das Diazoniumborfluorid wird ohne weitere Reinigung durch Erhitzen im Ölbade auf 200° zersetzt, wobei ein klares, gelbliches Destillat erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 17 g, d. s. 50% d. Th.

4.104 mg Sbst.: 9.87 mg CO<sub>2</sub>, 1.86 mg H<sub>2</sub>O.

$C_7H_6F_2$ . Ber. C 65.63, H 4.68. Gef. C 65.61, H 5.1.

2.6-Difluor-toluol ist eine farblose Flüssigkeit von kohlenwasserstoffartigem Geruch; Sdp.<sub>740</sub> 112° (korr.).

Durch Wasserdampf-Destillation des mit Wasser verdünnten borflußsauren Filtrates, Ausäthern des Destillates und Destillation des Äther-Rückstandes werden 6 g 2-Fluor-6-oxy-toluol als erstarrende, farblose Krystallmasse erhalten, welche durch Krystallisation aus Ligroin gereinigt werden.

Es krystallisiert in stechend phenolisch riechenden Nadeln vom Schmp. 56.5° und Sdp.<sub>748</sub> 186—188° (korr.), welche mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind. 0.3528 g Sbst.: 0.1079 g CaF<sub>2</sub><sup>12</sup>.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>F. Ber. F 15.08. Gef. F 14.89.

Zur Darstellung des 2.6-Difluor-toluols aus 2.6-Diamino-toluol wird 2.6-Dinitro-toluol auf übliche Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, auf dem kochenden Wasserbade die Salzsäure möglichst entfernt, mit Kalilauge übersättigt und ausgeäthert<sup>13</sup>). Die Reinigung kann durch Vakuumdestillation geschehen. Die Ausbeute beträgt 80% d. Th. Die Diazotierung des Diamins<sup>14</sup>) und Behandlung mit Borflußsäure ergibt ein dunkelgefärbtes Reaktionsprodukt, welches bei der Zersetzung, auch nach Vermischen mit Sand, nur etwa 1 g einer farblosen, bei etwa 100° siedenden Flüssigkeit ergibt, die Hauptmenge hinterbleibt als kohligler Rückstand.

2.6-Difluor-benzaldehyd, a) durch Bromierung: 12.8 g (0.1 Mol) 2.6-Difluor-toluol werden zum Sieden erhitzt und innerhalb von 10 bis 12 Stdn. allmählich mit 45 g Brom versetzt. Es tritt nicht alles Brom in Reaktion. Durch Vakuumdestillation werden 29 g eines farblosen Öls erhalten, das in der Kälte erstarrt. Nach Absaugen und Umkrystallisieren aus Ligroin und Methanol bleiben farblose Krystalle vom Schmp. 45°; durch wiederholtes Ausfrieren des Filtrates erhält man weniger reine Krystalle vom Schmp. 37—40°. Ausbeute 17 g (60% d. Th.).

0.0673 g Sbst.: 0.0879 g AgBr (Carius).

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Ber. Br 55.94. Gef. Br 55.58.

2.6-Difluor-benzalbromid bildet farblose Nadeln vom Schmp. 45° (aus Methanol), die in den meisten organischen Lösungsmitteln schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich sind (z. B. in Methanol, Ligroin, Petroläther usw.).

15 g 2.6-Difluor-benzalbromid werden mit einer Mischung von 50 ccm Schwefelsäure (*d* 1.84) und 10 ccm Oleum von 65% Anhydridgehalt 7 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler bei 90—120° verseift. Durch Eingießen auf Eis, Ausäthern, Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Vakuumdestillation, wobei bei 15 mm die Fraktion 80—90° abgetrennt wird, werden nach nochmaliger Destillation 6 g 2.6-Difluor-benzaldehyd vom Sdp.<sub>15</sub> 82—84° erhalten (80% d. Th.).

Bei einer etwas rascher durchgeführten Bromierung (8 Stdn.) mit 40 g Brom und folgender Verseifung ohne vorherige Abscheidung des Benzalbromids werden nur 3 g 2.6-Difluor-benzaldehyd (Sdp.<sub>15</sub> 82—84°) erhalten, neben 3 g einer bei 110—115° siedenden, aldehydartigen Fraktion. Der Rest ist verharzt.

b) Nach der Etardschen Reaktion: 12.8 g (0.1 Mol) 2.6-Difluor-toluol werden in 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, mit einer Lösung von 40 g Chromylchlorid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt und eine Woche unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag

<sup>12</sup>) Die Fluorbestimmung wurde nach der Lampen-Methode von G. Cadenbach, Angew. Chem. **46**, 130 [1933] durchgeführt. Die essigsäure Lösung wurde mit Chlorcalcium-Lösung versetzt und das ausgefallene Fluorcalcium zur Wägung gebracht.

<sup>13</sup>) O. Cunerth, A. **172**, 227 [1874].

<sup>14</sup>) E. Täuber u. F. Walder, B. **30**, 2901 [1897]; G. Schiemann u. R. Pillarsky, B. **62**, 3039 [1929].

wird abgesaugt, gewaschen, in verd. schweflige Säure unter Kühlung eingetragen und ausgeäthert. Die wäbr. Lösung wird mit dem Schwefelkohlenstoff-Filtrat geschüttelt und ebenfalls ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Lösungen geben wie unter a) verarbeitet 2.5 g Difluor-benzaldehyd (17.6% d. Th.).

0.2003 g Sbst.: 0.112 g  $\text{CaF}_2^{12}$ ).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{OF}_2$ . Ber. F 26.76. Gef. F 27.22.

2.6-Difluor-benzaldehyd ist eine fast farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem Geruch, ähnlich dem der Dichlor-benzaldehyde, welche bei  $82-84^\circ/15$  mm und bei  $190-195^\circ/743$  mm siedet. In der Kälte erstarrt er zu farblosen Nadeln, die bei etwa  $15-17^\circ$  schmelzen. Er ist viel luftempfindlicher als die Dichlor-benzaldehyde, schon bei mehrtägigem Stehenlassen in einem mit Gummistopfen verschlossenen Röhrchen steigt der Schmp. rasch an, bis der der entsprechenden Säure erreicht ist.

Semicarbazon: 0.4 g Aldehyd werden mit 0.35 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 0.5 g Natriumacetat in verd. alkohcl. Lösung gekocht, mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei 0.3 g Semicarbazon vom Schmp.  $226^\circ$  (korr.) erhalten werden.

2.436 mg Sbst.: 0.446 ccm N ( $19^\circ$ , 742 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_3\text{F}_2$ . Ber. N 21.1. Gef. N 20.9.

2.6-Difluor-benzoesäure: 0.4 g Aldehyd werden mit Silberoxyd (aus 5 g Silbernitrat) in wäbr. Aufschwemmung unter gelegentlichem Umschütteln mehrere Tage stehen gelassen bis der intensive Aldehydgeruch verschwunden ist. Durch Filtration und Ansäuern des Filtrates werden 0.2 g Säure vom Schmp.  $157.5^\circ$  (korr., aus Wasser) erhalten. Ein Mischschmp. mit der bei  $159^\circ$  schmelzenden 2-Chlor-6-fluor-benzoesäure gibt  $10-15^\circ$  Depression.

4.892 mg Sbst.: 9.425 mg  $\text{CO}_2$ , 1.24 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.989, 2.805 mg Sbst.: 2.384, 1.688 ccm 0.01-n. NaOH.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_2$ . Ber. C 53.16, H 2.55, Mol.-Gew. 158.

Gef. „ 52.56, „ 2.84, „ 167, 166.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 2.9 g (0.02 Mol) 2.6-Difluor-benzaldehyd werden in einem 50-ccm-Fraktionierkolben, dessen senkrecht abgebogenes Kühlrohr durch eine Abzweigung mit einem Rückflußkühler in Verbindung steht und zu einem gekühlten Röhrchen als Vorlage führt, mit 20 g 50-proz. Kalilauge unter starkem Kühlen übergossen und unter Rühren mit Rührverschuß 2 Stdn. in einem mit Salz gesättigten, siedenden Wasserbade erhitzt. Der anfangs ausgefallene flockige Niederschlag geht allmählich vollständig in Lösung, während sich in der Vorlage 1.4 g *m*-Difluor-benzol vom Sdp.<sub>745</sub>  $81-82^\circ$ <sup>3)</sup> ansammeln (61% d. Th.). Der Kolbeninhalt wird mit Wasser verdünnt, mit Phosphorsäure angesäuert und in der halben Menge die Ameisensäure bestimmt, wobei 3.448 g Kalomel ausgewogen werden, entspr. 0.337 g Ameisensäure (73% d. Th.).