

## Und sie geht doch ! – Die Lehrbücher müssen umgeschrieben werden. Neuere Anschauungen zum Verlauf der Fries'schen Verschiebung

Willi Kantlehner, Erwin Haug, Jochen Mezger, Ralf Kreß, Georg Ziegler, Björn Sievers, Ivo C. Ivanov, Sylvia Leonhardt, Hochschule Aalen, Fachbereich Chemie/Organische Chemie

In Heft Nr. 23 vom Dezember 2003 berichteten wir über die Darstellung von neuartigen, lagerstabilen Formylierungsmitteln und deren Einsatz bei der Synthese von substituierten aromatischen und heteroaromatischen Aldehyden. Die Entwicklung leistungsfähiger Herstellungsverfahren für aromatische Hydroxyaldehyde **2**, die in der chemischen Industrie als Ausgangsverbindungen für Riechstoffe, Aromen, Farbstoffe und Pharmazeutika eine wichtige Rolle spielen, stellt für die organisch-präparativ arbeitenden Chemiker eine große Herausforderung dar. Die Umlagerung der Arylformiate **6** nach Fries sollte eigentlich zu aromatischen Hydroxyaldehyden **2** führen. Da wir ein neues, leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung der Formiate **6** aus Hydroxyarenen **1** entwickelt haben, bot es sich an zu untersuchen, ob sich daraus durch Umlagerung Hydroxyaldehyde **2** gewinnen lassen. Versuche anderer Arbeitsgruppen, dieses Synthesekonzept umzusetzen, sind in der Vergangenheit jedoch fehl geschlagen und haben zu der Lehrmeinung geführt, die Fries'sche Verschiebung gelinge nicht mit Formylgruppen.

### Historie

Im Jahre 1784 taucht der Begriff „Organische Chemie“ in der Literatur zum ersten Mal auf. Mit der Wöhler'schen Harnstoffsynthese 44 Jahre später wurde die moderne synthetische Organische Chemie begründet. Noch weiter zurück reicht die Geschichte der aromatischen Aldehyde, von denen einige bereits den Alchemisten im Mittelalter als Bestandteile ätherischer Öle bekannt waren. Für die duftenden Öle hatten sie sogar ein eigenes Symbol.



Abb. 1: Symbol der Alchemisten für duftende Öle

Die Isolierung der Essenzen erfolgt auch heute noch entweder mittels Wasserdampfdestillation, Kaltpressung (z.B. Zitrusöle), Enfleurage oder Lösungsmittelextraktion. Zum Beispiel besteht das so gewonnene ätherische Öl der Anisfrüchte zu 80 bis 95 % aus trans-Anethol, 2 bis 3 % Estragol und etwa 1.5 % Anisaldehyd. Das farblose, süßschmeckende, in der Kälte erstarrende Öl ist nicht nur köstlich in Kuchen, Keksen und Kräuterbonbons, sondern auch nützlich in Seifen. In der Parfümerie wird es häufig in Kompositionen mit süßlich-blütenhaftem Charakter, wie z.B. Flieder-, Akazien- oder Weißdornblütenduftnoten verwendet. Dem Anisöl wird zudem eine krampf- und schleimlösende Wirkung zugeschrieben. Ein weiterer charakteristischer Duftstoff ist der zu den aro-

matischen Hydroxyaldehyden gehörende 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillaldehyd; Vanillin). Vanillin wurde erstmals 1858 von Gobley als kristalliner Überzug auf Vanilleschoten isoliert. Die Bruttoformel wurde im Jahr 1872 von Carles aufgestellt, zwei Jahre später ermittelten Tiemann und Haarmann die Konstitution der Verbindung. Vanillin kommt in den Früchten der Schlingpflanzen *Vanilla planifolia* und *Vanilla tahitensis* (Familie Orchidaceae) gebunden an Glucose vor (Vanillosid, ein sog. Glucosid). Synthetisches Vanillin dient anstelle der teuren natürlichen Vanille in großem Umfang als Gewürz in Schokolade, Süßwaren, Likören und Backwaren. Vanillin ist auch Zwischenprodukt bei der Synthese von verschiedenen Arzneimitteln, z.B. L-Dopa, Methyldopa und Papaverin. Wie Anisaldehyd ist Vanillin Bestandteil von Anfärbereagenzien für die Dünnschichtchromatographie. Im Jahre 1896 wurde der Vanillaldehyd erstmals aus Eugenol dargestellt. Das Verfahren wurde nahezu 50 Jahre praktiziert, verlor seine Bedeutung jedoch durch die Entdeckung der Reimer-Tiemann-Reaktion, die noch heute zur Synthese von Vanillin herangezogen wird.

### Hintergrund und Problemstellung

Eine in der chemischen Industrie wichtige Aufgabe ist die Formylierung von Hydroxyarenen wie z.B. Phenolen **1** (Schema 1). Es sind aber nur wenige Methoden bekannt, um Phenole in akzeptablen Ausbeuten in die gewünschten aromatischen Hydroxyaldehyde **2** zu überführen. Einfache Hydroxyarene können mit den Systemen Dichlormethylmethylether/Titanetetrachlorid (Groß-Rieche-Verfahren) [1], Blausäure/Chlorwasserstoff/Aluminiumchlorid (Gattermann-Synthese) und mit Chloroform/Natriumhydroxid (Reimer-



Prof. Dr. W. Kantlehner



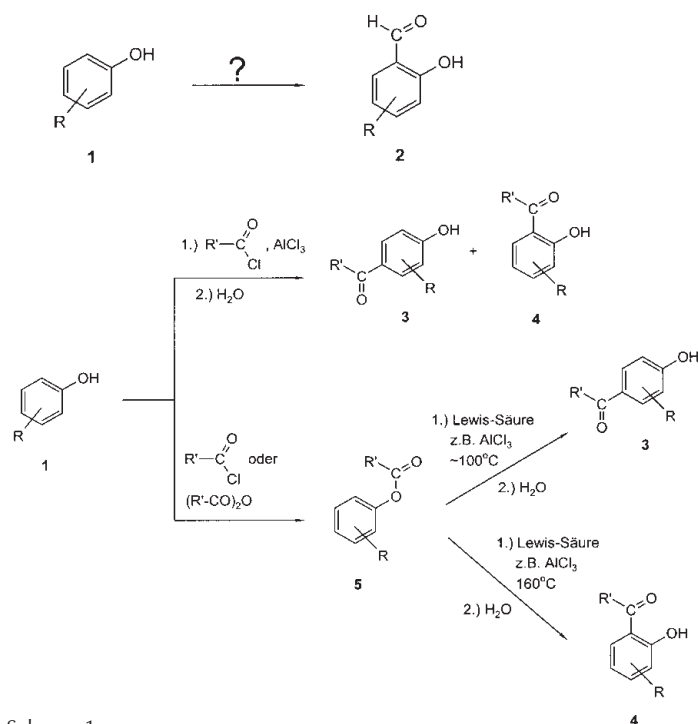
Prof. Dr. I. C. Ivanov



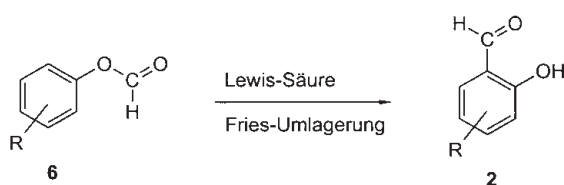
Dr. J. Mezger

Tiemann-Reaktion) formyliert werden. Durch Einwirkung der Reagenzsysteme aus Orthoameisensäureestern und Aluminiumchlorid auf entsprechend substituierte Phenole lassen

sich Di- und Tri-hydroxybenzaldehyde herstellen. Das oft benutzte Vilsmeier-Haack-Reagenz (N,N-Dimethylformamid/Phosphorylchlorid) ist für die Formylierung von Hydroxyaromaten im allgemeinen nicht oder nur wenig geeignet. Formylgruppen lassen sich nicht direkt in den aromatischen Kern der Phenole einführen [2, 3]. Im Gegensatz dazu ist die Kernacylierung von Phenolen in aller Regel problemlos möglich. Hierbei haben zwei Verfahren besondere Bedeutung erlangt. Beim ersten Verfahren werden hydroxyaromatische Ketone durch direkte klassische Friedel-Crafts-Acylierung in einer Stufe hergestellt. Dabei setzt man Carbonsäurederivate – vorzugsweise Säurechloride – mit Phenolen **1** in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Aluminiumchlorid um. Die Hydrolyse der Ansätze liefert dann die entsprechenden Ketone. Störend dabei ist, dass die Reaktionen nicht regioselektiv verlaufen, d.h. man erhält üblicherweise ein Gemisch, das aus den regioisomeren Hydroxyarylketonen **3** und **4** besteht, die man auch als ortho- und para-Isomere bezeichnet. Derartige Gemische sind häufig nicht auf einfache Weise vollständig zu trennen.



Schema 1



Schema 2

Diesem Problem kann man aus dem Weg gehen, wenn man sich einer, von dem deutschen Chemiker K. Fries (1875-1962) entdeckten Reaktion bedient. Dabei werden Hydroxyarene zunächst am Sauerstoff mit Carbonsäureanhydriden oder -chloriden acyliert. Die so gewonnenen Ester **5** werden dann in einem zweiten Schritt mit Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  usw. erhitzt, wobei eine Umlagerung zu Hydroxyarylketonen erfolgt, die man als Fries'sche Verschiebung bezeichnet [4] (Schema 1).

Von besonderem Interesse ist, dass abhängig von der Reaktionstemperatur überwiegend nur ein Regioisomer entsteht [4 - 11]. Bei Reaktionstemperaturen bis  $100^\circ\text{C}$  werden bevorzugt die para-Isomeren **3** gebildet, wogegen bei  $160^\circ\text{C}$  die ortho-Isomeren **4** gefunden werden. Die Fries-Verschiebung bietet auch noch einen weiteren Vorzug. Häufig verläuft die Synthese von Hydroxyarylketonen über die Fries'sche Verschiebung mit deutlich besseren Ausbeuten als die direkte einstufige Friedel-Crafts-Reaktion. Für die Fries'sche Verschiebung spricht auch ihre außerordentlich große Anwendungsbreite.



Abb. 2: Anis (*Pimpinella anisum* Linnaeus) dient zur Gewinnung von Anisöl, das den Anisaldehyd (p-Methoxybenzaldehyd) enthält.

Die Umlagerung von Arylformiaten vom Typ **6** nach Fries sollte zu den Hydroxyaldehyden **2** führen (Schema 2). Wenn dies gelänge, wäre ein Meilenstein in der Aromatenchemie gesetzt, zumal unsere Arbeitsgruppe an der Hochschule Aalen ein neues, leistungsfähiges Verfahren zur Herstellung von Ameisensäureestern aromatischer Alkohole wie z.B. Phenylformiate **6** oder Naphthylformiate wie z.B. **10a** entwickelt hat. Dabei werden Hydroxyarene wie z.B. 1-Naphthol (**7**) mit Triformamid (**8**) bzw. Acetyldiformamid (**9**) zu den entsprechenden Arylformiaten wie z.B. **10a** umgesetzt [12] (Schema 3).

Allerdings finden sich in der Literatur über die Fries'sche Verschiebung bei Arylformiaten nur wenige Aussagen. So werden von D. Kästner die Ergebnisse unveröffentlichter Versuche zitiert [13], die von H. Meerwein und D. Kästner durchgeführt worden sind. Originalzitat: „Aus Ameisensäurephenylester lässt sich mittels Bortrifluorid kein p-Oxybenzaldehyd erhalten, da die Aldehydgruppe des zunächst entstehenden p-Oxybenzaldehyds sich mit durch Zersetzung von Ameisensäurephenylester entstehendem Phenol weiter kondensiert“. Zu gleichlautenden Aussagen kommt G.A. Olah. Danach lässt sich Phenylformiat weder mit Hilfe von Fluorwasserstoff, Bortrifluorid, Polyphosphorsäure [14] noch mit Aluminiumchlorid zu p-Hydroxybenzaldehyd umlagern [15, 16]. Stattdessen werden komplexe Kondensationsprodukte erhalten, die vermutlich aus dem Phenol gebildet werden, das durch Decarboxylierung von Phenylformiat entsteht.



Abb. 3: Diese Fruchtkapseln einer Orchideenart enthalten kleine braune Samenkörner, das Vanillemark, das u.a. auch Vanillin enthält. Als beste Sorte gilt die berühmte Bourbon-Vanille, die nach der Insel Bourbon benannt ist. Inzwischen wird Vanille hauptsächlich auf Madagaskar angebaut

Diese Feststellungen waren nicht sehr ermutigend, die Fries'sche Verschiebung von Formylgruppen erneut zu bearbeiten. Eine Chance, doch zum Erfolg zu kommen, gab es nur, wenn folgende Gründe für das Fehlschlagen der früher durchgeführten Versuche maßgebend waren:

- 1.) Die nucleophile Reaktivität des unsubstituierten Phenylrestes ist zu klein.
- 2.) Die verwendeten Aktivatoren (Protonen- bzw. Lewis-Säuren) waren dem Problem nicht angepasst.

Die Art des Aktivators entscheidet nämlich bei manchen Aromatenformylierungen über das Gelingen oder Misslingen der Reaktion. So gelingt z.B. die Aromatenformylierung mit Formylfluorid, wenn Lewis-Säuren wie  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  oder auch  $\text{BBr}_3$  verwendet werden, dagegen lässt sich die Formylierung weder mit Aluminiumchlorid noch mit Aluminiumbromid erreichen. Einerseits wirken die Aluminiumhalogenide auf Formylfluorid zersetzend ein, andererseits werden sie durch Formylfluorid in das katalytisch unwirksame Aluminiumfluorid umgewandelt.

Vermutlich greifen die Aluminiumhalogenide das Formylfluorid bevorzugt am Fluor an, was zur Bildung der extrem labilen, außerordentlich schnell decarboxylierenden Formylkationen führt.

Dagegen greifen Borhalogenide – zumindest bei tiefen Temperaturen – das Formylfluorid bevorzugt am Sauerstoff an, wobei einigermaßen stabile, stark elektrophile Addukte entstehen, die dann mit dem aromatischen Rest reagieren. Sind die Verhältnisse bei Arylformiaten ähnlich, so könnte die vom Aktivator angegriffene Stelle darüber entscheiden, ob eine Fries'sche

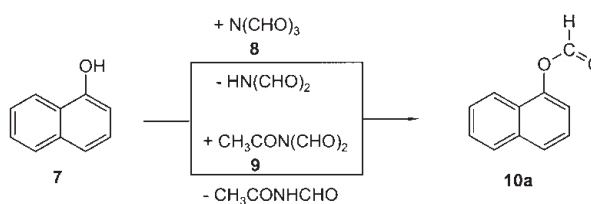
Verschiebung bei Arylformiaten **11** gelingt oder nicht (Ar steht in der Formel **11** für einen aromatischen Rest wie z.B. Phenyl oder Naphthyl vgl. Verb. **6**, **10**). Im Schema 4 ist das Problem allgemein dargestellt. Die Anlagerung des Aktivators E am Sauerstoff der Aryloxygruppe des Formiats unter Bildung des Addukts **12** induziert die Decarboxylierung (Schema 4, Weg a). Dagegen könnte eine Adduktbildung am Carbonylsauerstoff des Formiats, das zu den mesomeriestabilisierten Addukten **13** führen würde, die Formylierung einleiten (Schema 4, Weg b). Maßgeschneiderte Aktivatoren sollten in der Lage sein, zwischen den beiden unterschiedlich gebundenen Sauerstoffatomen zu differenzieren. Addukte aus Bortrichlorid und Carbonsäure-Derivaten sind bekannt. Wie sich aus dem IR-Spektrum des Ethylacetat-Bortrichlorid-Addukts ableiten lässt, ist das Bortrichlorid an den Carbonylsauerstoff gebunden [17, 18]. Bortrichlorid sollte also mit Arylformiaten auch bevorzugt Addukte am Carbonylsauerstoff bilden.

Falls die obengenannten Gründe für das Fehlschlagen der Fries-Verschiebung beim Phenylformiat ursächlich

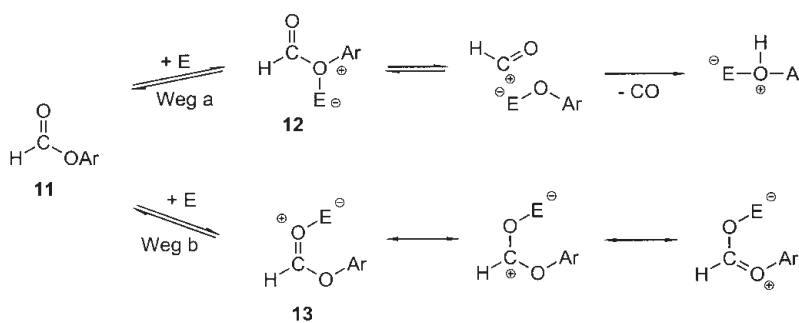
sind, müssten Fries-Verschiebungen am ehesten mit den Formiaten solcher Hydroxyarene gelingen, deren aromatischer Rest elektrophil leichter angreifbar ist als der Phenylrest und wenn Bortrichlorid bzw. Bortribromid als Aktivator verwendet wird. Wir entschlossen uns daher zu versuchen, Formiate von ein- und mehrkernigen Hydroxyarenen nach Fries in aromatische Hydroxyaldehyde umzulagern.

### Darstellung von aromatischen Hydroxyaldehyden durch die Fries'sche Verschiebung bei Arylformiaten

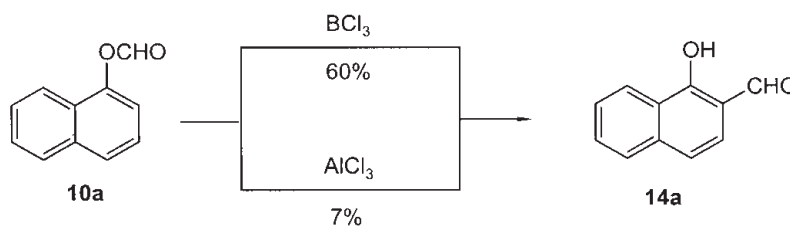
Im ersten Versuch wurde 1-Naphthylformiat (**10a**) mit Bortrichlorid in 1,2-Dichlorethan zwischen 20 und 80 °C umgesetzt. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung wurde tatsächlich der erhoffte 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd (**14a**) mit 60 % Ausbeute isoliert. Erwartungsgemäß erhält man denselben Aldehyd mit der deutlich geringeren Ausbeute von nur 7 %, wenn Aluminiumchlorid als Aktivator benutzt wird (Schema 5). Völlig analog konnten auch die Arylformiate **6a-b**, **10b-d**, **15**, **17** mittels der Fries-Umlagerung in akzeptablen Ausbeuten in die



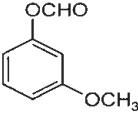
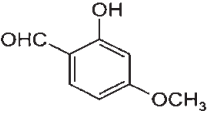
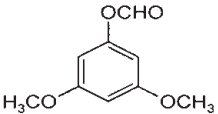
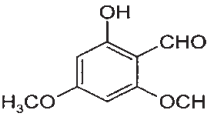
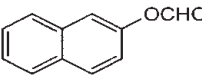
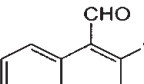
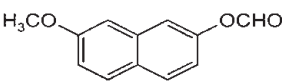
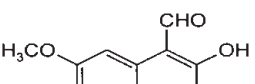
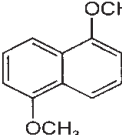
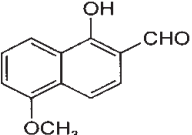
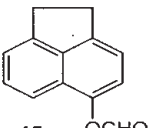
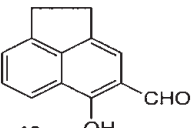
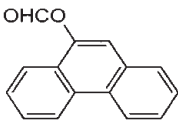
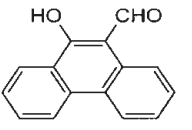
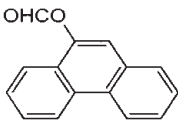
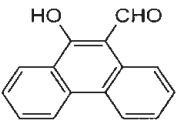
Schema 3



Schema 4



Schema 5

Arylformiat <b>5</b>	Stoffmenge BCl <sub>3</sub> [mol] (Lösungsmittel)	Reaktions- bedingungen Temp. [°C] (Zeit [h])	Produkt <b>2</b>	Ausbeute [%]
 <b>6a</b>	1.2 (1,2-DCE)*	-20 → 30 (0.5)	 <b>2a</b>	27
 <b>6b</b>	1.2 (1,2-DCE)*	5 → 20 (2)	 <b>2b</b>	94
 <b>10b</b>	1.2 (Hexan)	25 (96)	 <b>14b</b>	53
 <b>10c</b>	1.2 (1,2-DCE)*	20 → 75 (1.5)	 <b>14c</b>	71
 <b>10d</b>	1.5 (1,2-DCE)*	5 → 20 (2)	 <b>14d</b>	57
 <b>15</b>	1.1 (1,2-DCE)*	0-5 (1) 20 (2)	 <b>16</b>	40
 <b>17</b>	1.2 (1,2-DCE)*	20 → 55 (2)	 <b>18</b>	66
 <b>18</b>	1.2 (1,2-DCE)*	20 → 35 (2)	 <b>18</b>	98

\*1,2-DCE = 1,2-Dichlorethan

Tab. 1: Aromatische Hydroxyaldehyde durch BCl<sub>3</sub>-induzierte Fries'sche Verschiebung der Arylformiate

aromatischen Aldehyde **2a-b**, **14b-d**, **16**, **18** umgewandelt werden (Tab. 1). Auch Bortribromid und die Kombination BBr<sub>3</sub>/FeCl<sub>3</sub> haben sich als gute Aktivator für die Fries'sche Verschiebung bei Arylformiaten bewährt [2]. Unsere Ergebnisse zeigen, dass die Fries'sche Verschiebung von Formylgruppen doch möglich ist, und die herrschende Lehrmeinung revidiert werden muss.

#### Mechanismus der Fries'schen Verschiebung von Formylgruppen

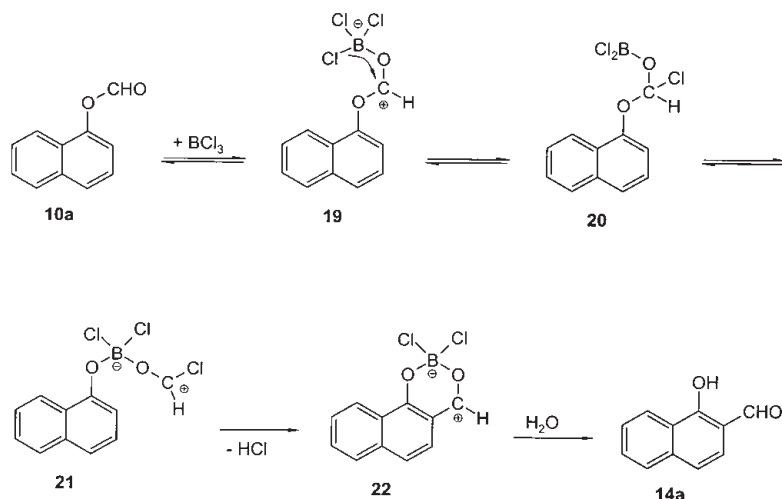
Der Reaktionsmechanismus der Fries'schen Verschiebung ist nicht vollständig gesichert. Unsere Hypothese dazu sei

am Beispiel der BCl<sub>3</sub>-induzierten Umlagerung des 1-Naphthylformiat (**10a**) erklärt (Schema 6). Wir nehmen an, dass das im Addukt **19** am Carbonylsauerstoff des Naphthylformiat gebundene Bortrichlorid auf den Formylkohlenstoff des Arylformiat ein Chloridion überträgt. Das so entstandene Bor-esterchlorid **20** lagert sich in das Zwitterion **21** um, das dann intramolekular im Sinne einer elektrophilen Aromatensubstitution zum Komplex **22** reagiert. Die Hydrolyse von **22** führt dann zum 1-Hydroxy-2-naphthaldehyd (**14a**). Für die Annahme, dass BCl<sub>3</sub> gegenüber Carbonylgruppen als Chloridion fungieren kann, lassen sich der Literatur Hinweise entnehmen, auf

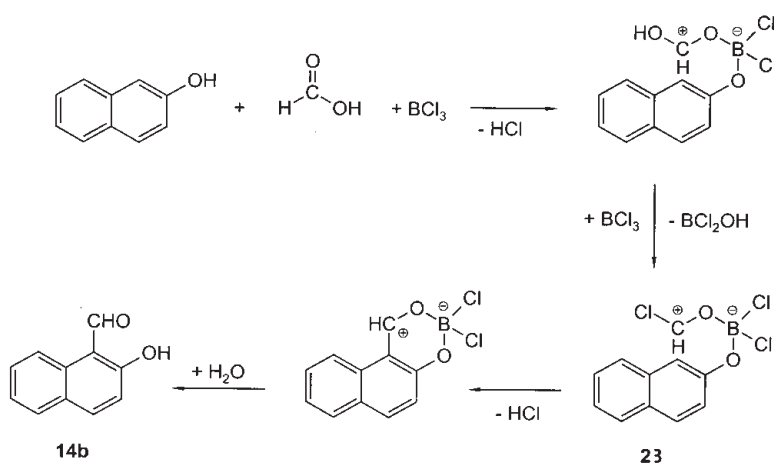
die wir hier nicht näher eingehen wollen [19 - 22].

#### Formylierung von aromatischen Verbindungen mit Ameisensäure/Bortrichlorid

Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus (Schema 6), der durch eine NMR-spektroskopische Studie gestützt wird [23], könnte bestätigt werden, wenn es gelänge, Addukte herzustellen, die ähnlich wie **21** gebaut sind. Derartige Addukte **28** könnten - wie in Schema 7 beispielhaft gezeigt - aus Ameisensäure, 2-Naphthol und Bortrichlorid entstehen.



Schema 6



Schema 7

Wenn diese Vorstellung zutrifft, sollte sich aus 2-Naphthol, Ameisensäure und  $\text{BCl}_3$  2-Hydroxy-1-naphthaldehyd (**14b**) bilden. Tatsächlich erhielten wir so **14b** in 47 % Ausbeute. Die Ausbeute kann auf 70 % gesteigert werden, wenn Bortribromid anstelle von Bortrichlorid als Aktivator verwendet wird [2].

Da es sich bei Ameisensäure und Bortrichlorid um billige Chemikalien handelt, lag es nahe, das Formylierungspotential dieses Systems näher zu untersuchen. Über die dabei erzielten Resultate werden wir demnächst berichten.

## Ausblick

Ein weiterer Aspekt unserer Forschung befasst sich mit der präparativen Synthese und der physikalisch-chemischen Untersuchung neuer ionischer Flüssigkeiten, die z.B. als Elektrolyte in Solarzellen [24] und als Ersatz der herkömmlichen, zumeist giftigen und umweltschädigenden, organischen Lösungsmittel

zum Einsatz kommen könnten. In diesem Zusammenhang gehen wir auch der Frage nach, ob die Synthese aromatischer Aldehyde mit Hilfe unserer neuartigen Formylierungsmittel (z.B. Triformamid, Tetraformylhydrazin und Formyl-aalen) in solchen organischen Salzschmelzen möglich ist.

## Literatur

- [1] A. Rieche, H. Groß, E. Höft, Chem. Ber. 1960, 93, 88.
- [2] W. Kantlehner, Eur. J. Org. Chem. 2003, 2530.
- [3] a) G. A. Olah, S. J. Kuhn in Friedel-Crafts and Related Reactions (Ed.: G. A. Olah), Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964, Vol. III/2, S. 1242.  
b) G. Simchen, in: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) (Ed.: J. Falbe), Thieme, Stuttgart, New York, 1983, Vol. E3, S. 28.
- [4] A. Gerecs in Friedel-Crafts and Related Reactions (Ed. G.A. Olah), Vol. III/1,

Interscience New York, London, Sidney, 1964, S. 499.

- [5] A. H. Blatt, Chem. Rev. 1940, 27, 413.
- [6] A. H. Blatt, Org. React. 1942, 1, 342.
- [7] H. Henecka in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) (Ed.: E. Müller), Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, Vol. 8, S. 634.
- [8] G. Hesse in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) (Ed.: E. Müller), Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, Vol. 4/II, S. 127.
- [9] H. Henecka in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) (Ed.: E. Müller), Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, Vol. 7/2a, S. 379.
- [10] H. Kwart, H. King in The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters (Ed.: E. Patai) Interscience Publishers, Chichester, New York, Brisbane, Toronto 1969, S. 347.
- [11] R. Martin, Org. Prep. Proced. Intern. 1992, 24, 369.
- [12] G. Ziegler, W. Kantlehner, Z. Naturforsch. 2001, 56b, 1172.
- [13] D. Kästner, Angew. Chem. 1941, 54, 296.
- [14] G. A. Olah, S. J. Kuhn in Friedel-Crafts and Related Reactions (Ed.: G.A. Olah), Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1963, Vol. I, S. 116.
- [15] G. A. Olah, S. J. Kuhn in Friedel-Crafts and Related Reactions (Ed.: G.A. Olah), Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964, Vol. III/2, S. 1157.
- [16] s. l. c. [15] S. 1241.
- [17] M.F. Lappert, J. Chem. Soc. 1961, 817.
- [18] Übersicht: D. Martin, J.M. Canon, in: Friedel-Crafts and Related Reactions (Ed.: G.A. Olah), Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1963, Vol. I, S. 488.
- [19, 20] Addukte aus Carbonsäureestern und Bortrichlorid: M.J. Frazer, W. Gerard, J. Chem. Soc. 1955, 2959; W. Gerard, M. A. Wheelans, J. Chem. Soc. 1956, 4296.
- [21] Umsetzung chlorierter Acetaldehyde mit  $\text{BCl}_3$  zu Borsäureestern; Darstellung von  $\alpha$ -Chlothern aus aliphatischen Aldehyden und Bortrichlorid: M.J. Frazer, W. Gerrard, M.F. Lappert, J. Chem. Soc. 1957, 739.
- [22] Synthese und Thermolyse des 1:1-Adduktes aus  $\text{BCl}_3$  und Benzaldehyd: G. W. Kabalka, Z. Wu, Tetrahedron Lett. 2000, 41, 579.
- [23] A. Bagno, W. Kantlehner, R. Kreß and G. Saielli, Z. Naturforsch. 2004, 59b, 386.
- [24] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, W. Kantlehner, J. Mezger, E.V. Stoyanov, O. Scherr, Appl. Phys. A, 2004, 79, 73.

## **Danksagung**

Wir danken den folgenden Institutionen, die unsere Arbeit unterstützten: Bundesministerium für Forschung und Technologie der Bundesrepublik Deutschland (BMBF-Projekt FKZ 01 ZH 9502; Neue umweltfreundliche, gewerbetoxikologisch unbedenkliche Aldehydsynthesen: BMBF-Projekt FKZ 1703300; Erprobung neuer umweltfreundlicher Aldehydsynthesen im Technikumsmaßstab). BMBF-Projekt FKZ 03C03421; Elektrophile Substitutionsreaktionen an Aromaten mit neuartigen Reagenzien in üblichen Lösungsmitteln und in neuartigen ionischen Flüssigkeiten. Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg (Innovatives Projekt: Katalytische, ressourcen schonende Synthesen für aromatische Aldehyde).

Den folgenden Firmen möchten wir für die großzügigen Chemikalienspenden danken: BASF AG, Ludwigshafen; Bayer AG, Leverkusen.

## **Kontakt**

Prof. Dr. Willi Kantlehner, Hochschule Aalen,  
Beethovenstr. 1, 73430 Aalen, Tel. 07361/576-152;  
E-mail: willi.kantlehner@fh-aalen.de