

### 346. Gunther Lock: Zur Kenntnis der „oxydierenden“ Wirkungen der Alkalien. (Erste Mitteilung).

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 14. September 1928.)

Die Hydroxyl-Derivate des Benzaldehyds sind nur schwer zu oxydieren, im Gegensatz zum Benzaldehyd selbst, welcher schon beim Stehen an der Luft in Benzoesäure übergeht. Die Widerstandsfähigkeit der Aldehydgruppe in Oxy-aldehyden geht soweit, daß manche Oxydationsmittel eher im Kern hydroxylierend wirken können, bevor die Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert wird; so werden z. B. aromatische Oxy-aldehyde durch Wasserstoffsperoxyd oder Kaliumpersulfat in Dioxycbenzaldehyde übergeführt<sup>1)</sup>:  $C_6H_4(OH).CHO + O \rightarrow C_6H_3(OH)_2.CHO$ .

Dagegen bietet die Schmelze mit Ätzalkalien einen gangbaren Weg zur Überführung der aromatischen Oxy-aldehyde in Oxy-säuren. Besonders Tiemann<sup>2)</sup> und seine Mitarbeiter benutzten diese Reaktion zur Konstitutions-Ermittlung ihrer synthetisch hergestellten Oxy-aldehyde und hoben hervor, daß damit die auf jedem anderen Weg schwierig zu oxydierenden Substanzen leicht in Oxy-säuren verwandelt werden können. Bei vielen Schmelzen wurde hierbei die Entstehung von Wasserstoff beobachtet.

Aber nur die freien Oxy-aldehyde verhalten sich so; substituiert man nämlich den Hydroxyl-Wasserstoff durch Alkylgruppen, so geben diese so entstandenen Alkyläther der Oxy-aldehyde mit Ätzalkalien, ganz analog wie Benzaldehyd, die Cannizzaro-Reaktion, gehen also nur zur Hälfte in Säure über.

Schon Piria<sup>3)</sup> bemerkt, daß es ihm nicht gelang, den Salicylaldehyd zur Salicylsäure zu oxydieren, außer durch Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd, wobei er auch Wasserstoff-Entwicklung beobachtete. Später fand Cannizzaro<sup>4)</sup>, daß der Salicylaldehyd in seinem Verhalten gegen alkoholisches Kali von den übrigen Aldehyden abweicht, indem er die nach ihm benannte Reaktion nicht eingeht, eine Beobachtung die von Raikow und Raschtanow<sup>5)</sup> bestätigt wurde. Erst beim Erhitzen mit Ätzkali auf höhere Temperatur reagiert er unter Entwicklung „eines brennbaren Gases (Wasserstoff)“ und geht in Salicylsäure über.

Keiner der Autoren gab die Reaktionsbedingungen an, unter denen er arbeitete. Auch das entstehende Gas war weder qualitativ, noch quantitativ untersucht worden. Nach meinen Beobachtungen wirkt Ätzkali schon bei 105–110° (Badtemperatur) mit ziemlicher Geschwindigkeit auf das Kaliumsalz des Salicylaldehyds ein und verwandelt es quantitativ in salicylsaures Kalium, unter Entwicklung der molekularen Menge Wasserstoff:  $C_6H_4(OK).CHO + KOH = C_6H_4(OK).COOK + H_2$ . Der Wasserstoff wurde durch Verbrennen zu Wasser nachgewiesen.

1) Dtsch. Reichs-Pat. 155731; Ztschr. physiol. Chem. **52**, 380 [1909].

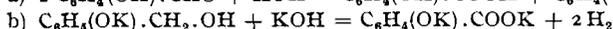
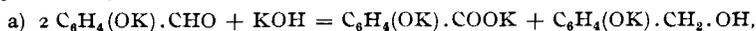
2) B. **10**, 2212 [1877].

3) A. **29**, 303 [1839], **30**, 165 [1839].

4) A. **98**, 188 [1856].

5) Österr. Chem.-Ztg. **5**, 169 [1902]; C. **1902**, I 1212.

Der Einwand, daß auch hier zunächst Cannizzaro-Reaktion einsetzt und erst in zweiter Phase der hierbei auftretende Salicylalkohol durch das Kaliumhydroxyd zu Salicylsäure oxydiert wird:



ließ sich durch einen Parallelversuch unter ganz gleichen Bedingungen mit einer Substanzmischung laut Ansatz b entkräften.

Wasser-Gehalt des Kaliumhydroxydes erleichtert die Reaktion, indem er durch Schmelzpunkts-Erniedrigung innige Mischung ermöglicht, ist aber keineswegs zum Verlaufe der Reaktion unbedingt erforderlich. Die Oxydation geht auch bei peinlichstem Wasser-Ausschluß vor sich<sup>6)</sup>.

Natriumhydroxyd und auch Lithiumhydroxyd reagieren ebenso, nur sind die Einwirkungs-Temperaturen höhere. Aber selbst mit bei 120° entwässertem Bariumhydroxyd kann die Umwandlung des Salicylaldehyds zur Salicylsäure erreicht werden, was umso bemerkenswerter ist, als ja bisher immer Bariumhydroxyd oder die anderen Erdalkalien dort verwendet wurden, wo man „oxydierende Wirkungen“ in Alkalischmelzen ausschließen wollte. Das Ausbleiben der oxydierenden Wirkung ist aber keine spezifische Wirkung der Erdalkalien an sich, sondern beruht vielmehr darauf, daß man sie in wäßriger Lösung verwendet<sup>6)</sup>.

Natrium-amid konnte mit Salicylaldehyd-kalium nicht zur Reaktion gebracht werden, wirkt also den Ätzalkalien nicht analog, wie es bei der Reaktion mit Benzaldehyd der Fall ist, wo beide, sowohl Ätzkali als auch Natrium-amid glatt die Cannizzaro-Reaktion geben<sup>7)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Die verwendete Apparatur bestand in einer Eprouvette von 19 mm Durchmesser und 22 cm Länge aus schwer schmelzbarem Glase, welche lotrecht in einem Luftbade erhitzt wurde. Durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Capillarrohr stand sie mit einem mit Wasser gefüllten und mit einem Niveaugefäß versehenen Meßrohr von 1000 ccm Inhalt in Verbindung. Die Teilung gestattete eine Ablesung von 5 ccm.

4 g (ca.  $\frac{1}{30}$  Mol.) Salicylaldehyd (Merck) wurden mit 12 g zerkleinertem Ätzkali im Luftbade langsam erwärmt. Schon bei 105–110° entwickelte sich mit ziemlicher Geschwindigkeit Wasserstoff. Die intensiv gelbe Farbe des Kaliumsalzes des Salicylaldehyds verschwand nach und nach. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen bis schließlich auf 200° und vollkommenen Erkaltenlassen der Apparatur wurde die Gasmenge mit 765 ccm, bei 743 mm und 20°, bestimmt.

Ber. 734.4 ccm (0°, 760 mm). Gef. 678 ccm (0°, 760 mm), d. s. 92.3 % d. Th. laut Gleichung:  $C_6H_4(OK).CHO + KOH = C_6H_4(OK).COOK + H_2$ .

Die Schmelze wurde sodann mit heißem Wasser und Salzsäure aus dem Rohr gespült, durch Aufkochen alles in Lösung gebracht und die nach dem Abkühlen in Nadeln auskrystallisierende Salicylsäure abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen:

Ber. 4.53 g Salicylsäure. Gef. 4.3 g Salicylsäure vom Schmp. 155°, d. s. 95 % d. Th.

<sup>6)</sup> Tschitschibabin, B. 56, 1879 [1923], erhielt Carbostyryl aus Chinolin mit bariumoxyd-haltigem, d. h. wasser-freiem, Bariumhydroxyd.

<sup>7)</sup> Haller und Bauer, Ann. Chim. Physique [8] 16, 145 [1909].

Um das entstandene Gas als Wasserstoff zu identifizieren, wurde in drei weiteren Schmelzversuchen das entwickelte Gas durch einen trocknen Luft- oder Stickstoffstrom in ein Verbrennungssystem geleitet und als Wasser gewogen. Ein gleichfalls angeschalteter Kaliapparat zeigte keine Gewichtszunahme.

Nachstehende Substanzmengen, ca.  $\frac{1}{2}$  g, wurden mit 1 g gepulvertem Ätzkali gemischt, mit weiteren 3 g Ätzkali überschichtet und ergaben bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen im Luft- oder Stickstoffstrom auf 180—200° folgende Resultate:

Einwagen:	0.5090 g;	0.4655 g;	0.5000 g;
Ber.	0.0751 g;	0.0687 g;	0.0738 g Wasser,
Gef.	0.0765 g;	0.0700 g;	0.0733 g Wasser,
d. s.	101.9;	101.9;	99.3% d. Th.

#### Schmelze mit wasser-freiem Alkali.

Darstellung des Kaliumsalzes: 61 g ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Salicylaldehyd wurden in eine heiße Lösung von 40 g Kaliumhydroxyd in 80 g Wasser unter Rühren mit einem Pistill eingetröpft. Nach dem Erkalten saugt man von der überschüssigen Lauge ab, krystallisiert das Phenolat aus kochendem 96-proz. Alkohol um und trocknet über Schwefelsäure im Vakuum. Ausbeute: 60 g, d. s. 75% d. Th. Aus den Mutterlaugen kann man noch weitere Mengen gewinnen.

Darstellung des wasserfreien Alkalis: 5 g Kaliumhydroxyd und 5 g Natriumhydroxyd wurden in einer Nickelschale auf 450—500° erhitzt, dann in eine auf 350° vorgewärmte Jenaer Glas-Eprouvette gegossen, mit einem Chlorcalcium-Rohr verschlossen und evakuiert. Nach  $\frac{1}{4}$  Stde. wurde auf 220° erkalten gelassen und 1 g Natrium-amid eingeworfen.

In dieses Gemenge wurden nun 2.7 g ( $\frac{1}{60}$  Mol.) Salicylaldehyd-kalium eingebracht und  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und kochend durch eine Glasnutsche von der in ziemlichen Mengen vorhandenen Kieselsäure abfiltriert. Die im Filtrat ausfallenden Krystalle wurden am Filter gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 0.98 g Salicylsäure vom Schmp. 157°.

#### Einwirkung anderer Alkalien.

Die Einwirkung wurde wieder in einseitig verschlossenen Glasröhren untersucht, welche mit einer Gasbürette in Verbindung standen. Während Kaliumhydroxyd schon bei 105—110° (Badtemperatur) mit ziemlicher Geschwindigkeit Wasserstoff entwickelt, benötigen Natriumhydroxyd ca. 130° und Lithiumhydroxyd 150° dazu. Beim Verschmelzen mit Bariumhydroxyd, welches schon unter 130° sichtlich Wasserstoff entwickelt, trat, wenn dieses nur wenig entwässert war, heftiges Schäumen auf; daher wurde die Schmelze im Nickeltiegel unter öfterem Umrühren vorgenommen. Die Umsetzung ist eine sehr langsame und unvollständige, anscheinend mangels innger Berührung der trocknen Materialien.

4 g ( $\frac{1}{30}$  Mol.) Salicylaldehyd wurden auf 50 g krystallisiertes Bariumhydroxyd gegossen; es bildet sich sofort das gelbe Phenolat. Durch Erwärmen auf 100—120° wurde der Großteil des Wassers vertrieben. Die zurückbleibende trockne Masse wurde pulverisiert und im Nickeltiegel im Ölbad 3 Stdn. auf 250° (Badtemperatur) erhitzt. Beim

direkten Erwärmen mit freier Flamme sind Überhitzungen nicht zu vermeiden; bei Temperaturen um 300° wird die Masse grau und bröckelig, und nach dem Ansäuern ist starker Phenol-Geruch zu beobachten. Nach dem Lösen und Ansäuern wurde kochend filtriert und das erkaltete Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Der leicht gefärbte Äther-Rückstand wurde aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute: 1 g Salicylsäure vom Schmp. 156°.

Beim Erhitzen von Salicylaldehyd-Kalium mit Natrium-amid wurde eine viel zu große Gasmenge entbunden. Ein Kontrollversuch mit Natrium-amid allein, in einer Jenaer Eprouvette, ergab bei 150° eine bedeutende Menge eines Gases, welches nur wenig Ammoniak enthielt und nicht brennbar war. Tatsächlich finden sich in der Literatur Angaben darüber, daß sich Natrium-amid in Glasgefäßen bei Temperaturen zersetzt, wo es sonst noch vollkommen beständig ist<sup>8)</sup>. Daher wurden die Versuche in Metallgefäßen fortgesetzt.

2.67 g ( $\frac{1}{60}$  Mol.) Salicylaldehyd-Kalium wurden mit 5 g Natrium-amid (Kahlbaum)  $\frac{1}{2}$  Stde. im Luftbade auf Temperaturen von 250—270° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vorsichtig mit Wasser versetzt. Das Natrium-amid war anscheinend unzersetzt, da dabei stürmische Ammoniak-Entwicklung eintrat, während in Glasgefäßen erhitztes Natrium-amid fast überhaupt kein Ammoniak mehr entwickelte. Bei der Aufarbeitung der Schmelze konnte keine Salicylsäure gefunden werden.

#### Über den Reaktions-Mechanismus.

Es bleibt die Möglichkeit bestehen, daß der Salicylaldehyd, bevor Kaliumhydroxyd unter Wasserstoff-Entwicklung reagiert, die Cannizzaro-Reaktion eingeht und der hierbei gebildete Salicylalkohol sofort mit dem Kaliumhydroxyd unter Wasserstoff-Entwicklung zu Salicylsäure weiterreagiert und sich so der Beobachtung entzieht. Die hierbei entwickelte Wasserstoffmenge bliebe die gleiche, da einerseits sich nur das halbe Mol. in Alkohol umwandelt, dieser aber doppelt so viel Wasserstoff liefert wie der Aldehyd.

Die Prüfung wurde in zwei wie oben beschriebenen Apparaten durchgeführt, nur wurden die beiden Reaktionsgefäße in einem Ölbad nebeneinander angeordnet. In einem befanden sich 0.2 g Salicylaldehyd, im anderen 0.2 g Salicylalkohol mit überschüssigem pulverisierten Kaliumhydroxyd (3 g). Beide Rohre wurden 1 Stde. auf 115° erhitzt. Während bei Salicylaldehyd in dieser Zeit sich über 70% des theoretisch nach Gleichung:  $C_6H_4(OK).CHO + KOH = C_6H_4(OK).COOK + H_2$  zu erwartenden Wasserstoffs entwickelten, nämlich 29.6 ccm bei 740 mm und 20°, trat bei dem mit Salicylalkohol beschickten Rohre keine Gasentwicklung ein. Erst beim Erhitzen über 145° setzte merkliche Wasserstoff-Entwicklung ein. Daraus folgt, daß die Bildung von Salicylsäure aus Salicylaldehyd nicht über eine vorausgehende Cannizzaro-Reaktion erfolgt, da in diesem Falle bei 115° noch keine merkbare Wasserstoff-Entwicklung hätte auftreten dürfen, während wie oben angegeben in 1 Stde. sich 70% des theoretisch möglichen Wasserstoffs entwickelten.

Im Schrifttum ist über den Mechanismus von Oxydationen durch Alkalischmelzen wenig zu finden. Wöhler und Liebig<sup>9)</sup>, wohl die ersten,

<sup>8)</sup> Titherley, Journ. chem. Soc. London **65**, 504 [1894].

<sup>9)</sup> A. **3**, 261 [1832].

welche oxydierende Wirkungen bei Kalischmelzen beobachteten, erklären die Bildung von benzoesaurem Kalium und Wasserstoff beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Kali folgendermaßen: „Die Bildung von benzoesaurem Kalium aus dem Öl, wenn dieses ohne Luft-Zutritt mit Kalihydrat erhitzt wird, ist demnach durch eine Wasser-Zersetzung bedingt, wobei das Wasser des Hydrates ein Atom Sauerstoff aufnimmt, während der Wasserstoff als Gas entweicht.“

Dumas und Stas<sup>10)</sup>, welche die Oxydation dampfförmigen Acetaldehyds über Kalikalk beobachteten, schreiben: „. . . es zersetzen sich also zwei Atome Wasser, wodurch Acetaldehyd in Essigsäure übergeht.“

Wöhler und Liebig's Erklärung der oxydierenden Wirkung von Alkalischmelzen, wonach diese durch eine Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff bedingt sei, findet sich daraufhin an vielen Stellen der Literatur bis in die jüngste Zeit wieder. Lassar-Cohn<sup>11)</sup> behauptet, daß in der Alkalischmelze, wenn die Temperatur genügend hoch ist, neben anderen Vorgängen „stets“ eine Oxydation unter gleichzeitiger Wasserstoff-Entwicklung stattfindet, die ihren Ursprung in der Zerlegung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff hat. Noelling und Stricker<sup>12)</sup> erklären die bei Kalischmelzen vorkommenden molekularen Umlagerungen durch eine Zersetzung des Wassers bzw. des Ätzkalis:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{O}$ ;  $2\text{KOH} = \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{O}$ , wodurch die Oxydations- und Reduktionswirkungen hervorgerufen werden. Ähnliche Ansichten äußern auch Boswell und Dickson<sup>13)</sup>; vergl. auch H. Meyer<sup>14)</sup>, E. Maschmann<sup>15)</sup>, sowie Ostromisslensky und Pamfilow<sup>16)</sup>.

Die Literatur-Angaben erwecken den Anschein, als ob Alkalischmelzen, bei denen Oxydationswirkungen beobachtet wurden, bei relativ hohen Temperaturen<sup>12)</sup> und mit geringen Ausbeuten vor sich gehen, soferne überhaupt solche Angaben gemacht wurden. Das trifft wohl in manchen Fällen zu, z. B. bei der Oxydation der Methyl- zur Carboxylgruppe, wegen der symmetrischen Struktur der Methylgruppe, aber bei weitem nicht in allen. Beispielsweise geht, wie gezeigt, der Salicylaldehyd schon bei Temperaturen von 105–110° in der Kalischmelze in fast quantitativer Ausbeute in Salicylsäure über.

Die Dissoziation des Wassers in seine Elemente bei 110° zur Erklärung der ganzen Reaktion heranzuziehen, ist nicht angängig. Tatsächlich geht ja auch die Reaktion bei Wasser-Ausschluß vor sich. Die Oxydation des Salicylaldehyds in der Kalischmelze kann also nicht auf einer Zersetzung des Wassers beruhen.

Der Reaktionsverlauf ist nicht als eigentliche Oxydation, sondern als Dehydrierung unter Ersatz des typischen Wasserstoffatoms der Aldehydgruppe durch den Rest OK aufzufassen:

<sup>10)</sup> A. **35**, 129 [1840].

<sup>11)</sup> Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden d. organ. Chemie [1923], S. 59.

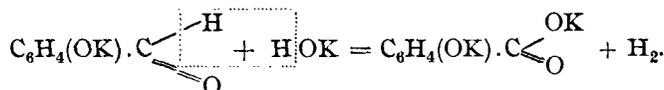
<sup>12)</sup> B. **20**, 3022 [1887].

<sup>13)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 1786 [1918] (C. **1919**, I 1008); Boswell, Canadian Chemistry and Metallurgy **10**, 139 [1926] (C. **1926**, II 859).

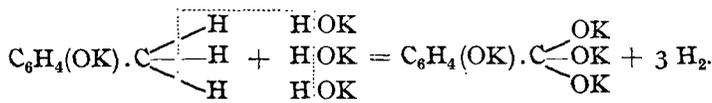
<sup>14)</sup> H. Meyer, Analyse und Konstitutions-Ermittlung organ. Verbindungen [1922], S. 503 und 504.

<sup>15)</sup> Abderhaldens, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden [1927], S. 469 und 472.

<sup>16)</sup> Ostromisslensky und Pamfilow, B. **43**, 2774 [1910].



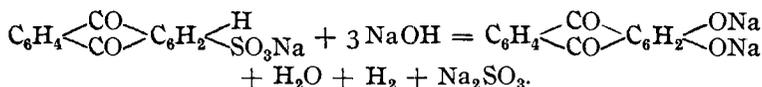
Diese Wirkung der Alkalien, Hydroxylierung unter gleichzeitiger Wasserstoff-Abspaltung ist eine für die Alkalien durchaus typische Reaktion. Wenn an einem Kohlenstoffatom mehrere Wasserstoffatome hängen, wie es bei der primären Alkoholgruppe oder bei der Methylgruppe der Fall ist, werden alle Wasserstoffatome unter Freiwerden von je zwei Wasserstoffatomen durch die Hydroxylgruppe ersetzt, Benzylalkohol gibt in der Kalischmelze Benzoesäure<sup>17)</sup>, Kresol Oxy-benzoesäure<sup>18)</sup>:



Diese Reaktion ist aber nicht nur auf Wasserstoffatome beschränkt, welche an einem Seitenketten-Kohlenstoffatom hängen, sondern gilt auch für solche, die direkt am Benzolkern gebunden sind. Hierher gehören die Bildung von Trioxy-benzolen in der Alkalischemelze der Dioxy-benzole, Phloroglucin und Oxy-hydrochinon<sup>19)</sup> entstehen auf diese Weise aus Resorcin bzw. Hydrochinon:



ferner die eigenartige Oxydation des Nitro-benzols zu Nitro-phenol<sup>20)</sup>. Auch die Alizarin-Synthese aus dem „Silbersalz“ ist eine derartige Reaktion:



In der heterocyclischen Reihe sind solche Reaktionen ebenfalls bekannt, z. B. die Bildung von Dioxy-pyridin aus Oxy-pyridin<sup>21)</sup> und die von Tschitschibabin durchgeführte direkte Hydroxylierung des Pyridins und Chinolins selbst, allerdings durch wasser-freies Alkali bei relativ hohen Temperaturen.

Fry und seine Mitarbeiter<sup>22)</sup>, welche die Einwirkung von Ätzalkalien auf aliphatische Kohlenstoffverbindungen wie Acetylen, Äthylalkohol, Acetaldehyd, Aceton, Essigester, Lävulose, Cellulose usw. untersuchten, kommen zu einem ähnlichen Ergebnis<sup>23)</sup> und stellen folgende allgemeine Gleichung auf:  $\text{R}(\text{H})_n + n\text{HONa} = \text{R}(\text{ONa})_n + n\text{H}_2$ . Allerdings arbeiten

<sup>17)</sup> Cannizzaro, A. **90**, 252 [1853].

<sup>18)</sup> Barth, A. **154**, 360 [1870].

<sup>19)</sup> Barth und Schreder, B. **12**, 503 [1879]; Monatsh. Chem. **4**, 176 [1883], **5**, 589 [1884].

<sup>20)</sup> A. Wohl, B. **32**, 3486 [1899].

<sup>21)</sup> Monatsh. Chem. **18**, 613 [1897] (C. **1898**, I 250).

<sup>22)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2268 (C. **1924**, II 2828), **48**, 958 (C. **1926**, I 3459), **50**, 1122 (C. **1928**, I 2800).

<sup>23)</sup> Die Arbeiten von Fry und seinen Mitarbeitern sind mir erst nach Abschluß der vorstehend beschriebenen Versuche zufällig zur Kenntnis gekommen. Bei der seinerzeitigen Durchsicht der Literatur sind sie mir entgangen, was wohl entschuldbar erscheint, da sie im Zentralblatt-Register unter den Schlagworten „Kalischmelze“, „Ätzkali“ nicht verzeichnet sind.

