

### 34. Emanuel Pfeil: Über den Mechanismus der Cannizzaroschen Reaktion\*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg]

(Eingegangen am 22. Oktober 1950)

Die Geschwindigkeitskonstante der Cannizzaroschen Reaktion ist abhängig von dem Aktivitätskoeffizient der verwendeten Lauge. Starke Basen wirken schlechter als schwache.

Aus den kinetischen Messungen folgt, daß eine Verbindung aus zwei Molekülen Aldehyd und einem Molekül undissoziiertem Metallhydroxyd Zwischenstufe der Cannizzaroschen Reaktion sein muß. Es handelt sich dabei offenbar um eine Komplexverbindung im Sinne der Meerweinschen Alkoholatkomplexe. Die eigentliche Reaktion besteht darin, daß innerhalb dieses Komplexes Wasserstoff-Anion von einem Molekül Aldehyd auf das zweite übergeht.

Ähnliche Mechanismen werden auch für die Claisen-Tischtschenkosche Reaktion, die Zagoumennysche und die Meerweinsche Reaktion angegeben.

Es ist bekannt, daß die Disproportionierung der Aldehyde durch vier verschiedene Gruppen von Katalysatoren eingeleitet wird, nämlich durch: Alkalien (Cannizzarosche Reaktion), Alkoholate (Claisen-Tischtschenkosche Reaktion<sup>1,2</sup>), aktive Metalle (M. Delépine und A. Horeau<sup>3</sup>, Pearl<sup>4</sup>) und Fermente.

Metalle und Fermente nehmen eine Sonderstellung ein, da sie auch solche Aldehyde umzusetzen vermögen, welche durch alkalische Katalysatoren nicht verändert werden, wie z. B. den Salicylaldehyd<sup>5</sup>). Diese Reaktionen sollen hier nicht näher untersucht werden.

Dagegen erscheint es notwendig, in eine Untersuchung der Cannizzaroschen Reaktion (im folgenden CR genannt) neben der Claisen-Tischtschenkoschen Reaktion (ClTR) auch die Reaktionen einzubeziehen, welche zwischen einem Mol. Aldehyd bzw. Keton und einem Mol. Alkohol ablaufen. Katalysatoren sind auch hier Alkalien (Zagoumennysche Reaktion (ZR)<sup>6</sup>) und Alkoholate (Meerweinsche Reaktion (MR)<sup>7</sup>).

C. Pomeranz<sup>8</sup>) scheint der erste gewesen zu sein, der die Kinetik der CR untersucht hat. Er zeigte bereits, daß die Geschwindigkeit der Umsetzung vom Quadrat der Aldehyd-Konzentration abhängig ist. Darüber hinaus fand er das unerwartete Ergebnis, daß die Laugenkonzentration ebenfalls quadratisch in die Reaktionsgleichung eingeht. Er schließt daraus, daß das undissoziierte Metallhydroxyd der eigentliche Katalysator der Reaktion sein muß.

\*) Diese Arbeit lag der Redaktion zum ersten Male als Entwurf am 19. 5. 1950 vor. Der Inhalt der vorliegenden Fassung stimmt mit der des ursprünglichen Manuskripts überein. *Die Redaktion.*

<sup>1</sup>) B. 20, 648 [1887].

<sup>2</sup>) C. 1906 II, 1309, 1552.

<sup>3</sup>) Compt. rend. Acad. Sciences 204, 1605 [1937].

<sup>4</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. 68, 429, 1100 [1946].

<sup>5</sup>) H. Wieland, B. 47, 2085 [1914].

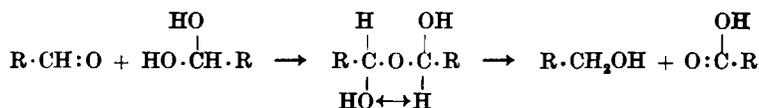
<sup>6</sup>) A. 184, 174 [1877].

<sup>7</sup>) A. 444, 221 [1925].

<sup>8</sup>) Monatsh. Chem. 21, 389 [1900].



Nach der Theorie von H. Meerwein und R. Schmidt<sup>7)</sup> lagert sich bei der CR 1 Mol. Aldehydhydrat an 1 Mol. freien Aldehyd an. Das Primärprodukt zerfällt dann weiter in Alkohol und Säure:



H und OH tauschen im Laufe der Reaktion ihren Platz.

An sicheren Tatsachen ist über die CR bis jetzt also bekannt:

- 1.) Das Lösungsmittel ist an der eigentlichen CR nicht beteiligt.
- 2.) Die Geschwindigkeit der Umsetzung ist proportional dem Quadrat der Aldehydkonzentration und

3.) ebenfalls ungefähr proportional dem Quadrat der Laugenkonzentration.

Es ist bsher aber nicht genügend beachtet worden, daß die Geschwindigkeit der CR nicht allein von der Hydroxyl-Ionen-Konzentration des Ansatzes, sondern auch von der Art der verwendeten Lauge abhängig ist. Angaben, welche darauf hinweisen, finden sich an verschiedenen Stellen in der Literatur<sup>8, 11, 12, 13, 22, 23</sup>); sie sind bis jetzt ohne genaue Nachprüfung geblieben. Es war daher notwendig, diese für die Kenntnis der CR wichtige Frage näher zu untersuchen und zu klären.

### Versuchsführung

Der größte Teil der Aldehyde, welche die CR frei von Nebenreaktionen zeigen, ist in Wasser unlöslich. Daher, hat man verschiedentlich Mischungen von Wasser und Alkohol als Reaktionsmedium verwendet. Ein solches Verfahren ist aber zu verwerfen, da die Alkohole, wie später noch gezeigt wird, die CR beeinflussen und Nebenreaktionen auslösen. Man vermeidet solche Störungen nur dann sicher, wenn man in Wasser als einzigem Lösungsmittel arbeitet. Dadurch wird aber der Kreis der verwendbaren Aldehyde sehr eingeschränkt; es kommen im wesentlichen nur Formaldehyd, Furfurol, substituierte aliphatische Aldehyde<sup>24)</sup> und die Nitrobenzaldehyde in Betracht, die zwar in Wasser unlöslich, in Laugen aber etwas löslich sind.

Von allen diesen ist der Formaldehyd am besten geeignet, da er leicht zugänglich, auf einfache Weise zu reinigen und ausgezeichnet in Wasser löslich ist. Außerdem zeigt er keine Nebenreaktionen,<sup>7)</sup> welche die CR störend beeinflussen; die gleichzeitig mit der CR ablaufende Zuckerbildung ist, wie schon H. und A. Euler<sup>9)</sup> gefunden haben, bei  $p_{\text{H}}$ -Werten  $> 10$  praktisch bedeutungslos<sup>25)</sup>.

Ich habe daher alle Versuche mit Formaldehyd ausgeführt. Die Konzentrationsverhältnisse werden stets so gewählt, daß einer der Partner in großem

<sup>22)</sup> H. Hammarsten, A. 420, 262 [1920].

<sup>23)</sup> R. C. Elderfield, C. 1930 II, 1060.

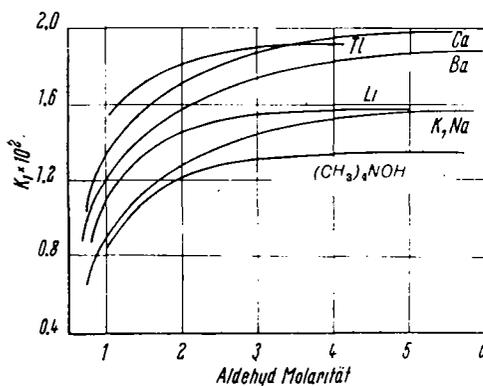
<sup>24)</sup> A. Franke, Monatsh. Chem. 21, 1122 [1900].

<sup>25)</sup> Nachprüfung s. Versuchsteil, Absatz 2.

Überschuß vorhanden ist. Die Reaktion verläuft dadurch pseudomonomolekular (bei Aldehydüberschuß) oder pseudobimolekular (bei Laugenüberschuß). Die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante wird nach der Gleichung:  $K_1 = \frac{1}{t} \cdot \log L/C$  errechnet ( $L$  = Gehalt der Ansätze an Lauge zu Beginn des Versuchs,  $C$  = Gehalt an Lauge zur Zeit  $t$ ). Die pseudobimolekulare Reaktion wird dadurch vereinfacht, daß die beiden reagierenden Stoffe, zwei Moleküle Formaldehyd, gleich sind. Die Geschwindigkeitskonstante ist daher zu errechnen nach:  $K_2 = \frac{1}{t} \cdot (1/X - 1/F)$  ( $F$  = Gehalt der Lösungen an Formaldehyd zu Beginn des Versuches,  $X$  = Gehalt an Formaldehyd zur Zeit  $t$ ).

### Versuchsergebnisse

Untersucht werden nur die wasserlöslichen Basen, und zwar LiOH, NaOH, KOH,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , TlOH und  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ . Mit den unlöslichen Basen



Abbild. 1. Einfluß der Art des verwendeten Alkalis auf die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante der CR des Formaldehyds.

Anfangskonzentrationen der Laugen  
0.03–0.06 n

im heterogenen System sind keine eindeutigen Ergebnisse zu erwarten (s. a. über die Reaktion im heterogenen System bei K. H. Geib<sup>11)</sup>). Die Abbild. 1 zeigt, daß die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten unter vergleichbaren Bedingungen für die verschiedenen Laugen unterschiedliche Werte aufweisen. Diese sind nicht proportional der Laugestärke, vielmehr erweisen sich die schwächeren Basen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wirksamer als die starken Basen NaOH oder KOH.

Die Geschwindigkeit der CR des Formaldehyds ist außerdem noch abhängig von der Aldehyd-Konzentration im Ansatz. Betrachtet man die CR als Reaktion dritter Ordnung, so ist der Umsatz  $d_U/d_t$  abhängig vom Produkt der Laugekonzentration  $L$  und dem Quadrat der Aldehydkonzentration  $A$ :  $d_U/d_t = K_3 \cdot (L) \cdot (A)^2$ . Bleibt  $A$  praktisch konstant, so wird die Reaktion pseudomonomolekular, mit neuer Konstante  $K_1 = K_3 \cdot (A)^2$ ;  $K_1$  ist damit abhängig von  $A$ , innerhalb eines Ansatzes ändert sich  $A$  so wenig, daß auch  $K_1$  unverändert bleibt. Innerhalb einer Versuchsserie steigt aber  $A$  von Versuch zu Versuch, und damit steigt auch  $K_1$ .

Nur in sehr verdünnten Laugen verläuft die CR bei Überschuß von Aldehyd monomolekular, d. h. die Geschwindigkeitskonstante ist unabhängig von der Laugekonzentration; bereits in mäßig konzentrierten Laugen wird die Geschwindigkeitskonstante dagegen abhängig von der Konzentration der Basen.

Diese unterscheiden sich dabei in charakteristischer Weise durch den Konzentrationsbereich, innerhalb dessen sie noch monomolekulare Reaktion hervorrufen können. Ansätze mit Natriumhydroxyd geben bis zu 0.05 *n* Lösungen befriedigende Konstanten, erst wenn die Konzentration der Natronlauge über diesen Wert hinaus steigt, sinken die Geschwindigkeitskonstanten mit der Laugenkonzentration ab.

Tafel 1. Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten bei höheren Laugenkonzentrationen, Natronlauge, Aldehyd 8.6 *m*

Lauge Molarität	$K_1$
0.325	0.185
0.205	0.079
0.178	0.058
0.0675	0.0423
0.0194	0.0328

Gleichbleibende Geschwindigkeitskonstanten bei niedrigen Konzentrationen von Natronlauge, Aldehyd 1.0 *m*

Lauge Molarität	$K_1$
0.090	0.0099
0.045	0.0092
0.0045	0.00915

Tafel 2. Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten bei höheren Konzentrationen von Thalliumhydroxyd, Aldehyd 1.8 *m*

Lauge Molarität	$K_1$
0.124	0.03
0.06	0.0185
0.01	0.0135

Gleichbleibende Geschwindigkeitskonstanten bei niedrigen Laugenkonzentrationen, Thalliumhydroxyd, Aldehyd 2 *m* (die Werte stammen aus dem gleichen Versuch)

Lauge Molarität	$K_1$
0.0069	0.0134
0.0052	0.0134
0.00225	0.0136
0.00152	0.0140

Mit Thallium- oder Calciumhydroxyd verläuft die CR in 0.007 *n* Lösungen durchaus pseudomonomolekular (s. Tafel 2), aber schon in Laugen von höherer Normalität als 0.01 stimmen die Geschwindigkeitskonstanten innerhalb eines Versuchs nicht mehr überein. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Laugenkonzentration tritt also bei den guten Katalysatoren bereits in 5mal verdünnten Lösungen auf als bei Natriumhydroxyd.

Thalliumhydroxyd zeigt noch eine Besonderheit. Es beschleunigt die als Nebenreaktion zur CR ablaufende Bildung von Oxyaldehyden aus Formaldehyd weit besser als die besten bis jetzt bekannten Katalysatoren. Die nähere Untersuchung dieser interessanten Reaktion ist bereits im Gange.

### Einfluß der Neutralsalze

Der Zusatz von Neutralsalzen mit gleichem Kation wie das der verwendeten Lauge erhöht die Geschwindigkeit der CR. 0.04 Mol. Natriumsulfat zum Ansatz mit Natronlauge erhöhen die Geschwindigkeitskonstante nur unwesentlich, 0.04 Mol. Bariumformiat steigern die Konstante des Ansatzes mit Bariumhydroxyd-Lauge dagegen um 34%, und schon 0.006 Mol. Thalliumsulfat reichen aus, um die gleiche Steigerung der Geschwindigkeitskonstanten in dem Ansatz mit Thalliumhydroxyd-Lauge hervorzurufen (Tafel 3).

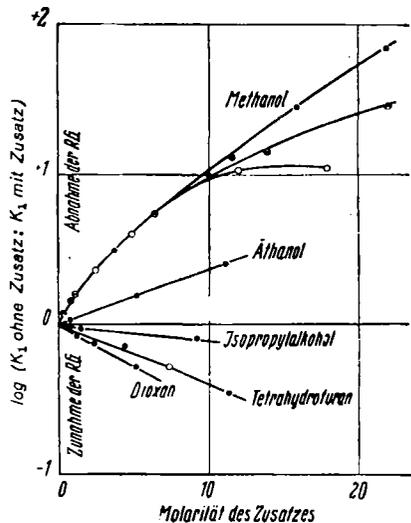
Tafel 3. Beeinflussung der CR durch Neutralsalze

Lauge	Konz.	Zusatz	Mol/100 ccm	$K_1$
NaOH	0.03 n	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	—	0.0095
"	"	"	0.01	0.0095
"	"	"	0.04	0.0098
"	"	"	0.13	0.0113
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0.04 n	Bariumformiat	—	0.0130
"	"	"	0.004	0.0128
"	"	"	0.04	0.0173
TIOH	0.03 n	$\text{Ti}_2\text{SO}_4$	—	0.0183
"	"	"	0.006	0.024
"	"	"	0.125	0.028

Die Angaben bei TIOH stellen Mittelwerte dar, da der Gang der Konstanten erheblich ist.

### Einfluß des Lösungsmittels

Es ist bereits bekannt, daß die CR in Methanol langsamer abläuft als in Äthylalkohol<sup>12,13</sup>; Dioxan soll die CR des Benzaldehyds nicht beeinflussen<sup>14,15</sup>). Die Abbild. 2 zeigt den Einfluß einiger Lösungsmittel auf die CR des Formaldehyds.



Abbild. 2. Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Cannizzaroschen Reaktion. Ordinate:  $\log$  des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten ohne Zusatz zur Geschwindigkeitskonstanten mit Zusatz; Abszisse: Molarität des Zusatzes, bez. auf Formaldehyd = 1. • Versuche mit NaOH, ⊙ Versuche mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , ○ Versuche mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ⊕ Versuche mit NaOH unter Zusatz von Glykol

Die Hemmung durch geringe Mengen Methanol ist bei allen Basen ungefähr gleich groß, durch hohe Konzentrationen wird aber NaOH weit stärker gehemmt als  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Ebenso stark wie Methanol hemmt auch Glykol, geringer Äthanol. Isopropylalkohol fördert die Reaktion sogar merklich. Ebenfalls fördernd wirken auch Dioxan und Tetrahydrofuran.

Die Hemmung durch Methanol kann durch Zugabe von mehr Formaldehyd überwunden werden. Dabei entsprechen 1.24 Mol. Formaldehyd etwa 1 Mol. Methanol. Die anfangs lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Alkoholkonzentration bleibt bei höheren Werten nicht erhalten.

#### Diskussion der Versuchsergebnisse

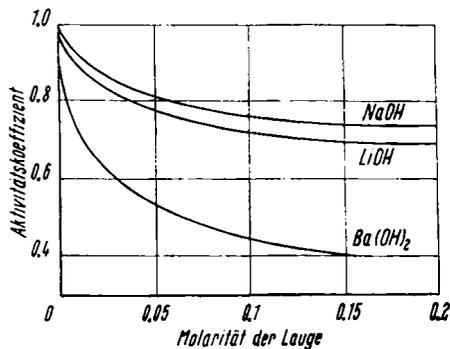
Die Versuche beweisen, daß der Verlauf der CR in der Tat vom Kation der verwendeten Lauge abhängig ist. Damit ergibt sich eine Parallele zu den Befunden von H. Meerwein und R. Schmidt<sup>7)</sup>; auch bei der Meerweinschen Reaktion zeigen die Alkoholate verschiedener Metalle unterschiedliche katalytische Fähigkeiten. Die Reihenfolge der Katalysatoren läßt erkennen, daß eine Base um so besser die CR auslöst, je schwächer sie ist. Der beste Katalysator ist  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dann folgen  $\text{TlOH} > \text{Ba}(\text{OH})_2 > \text{LiOH} > \text{NaOH}, \text{KOH}$  und  $> (\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ . Die letzten Glieder der Reihe besitzen die höchste Basenstärke.

Da die katalytische Wirksamkeit zunimmt, wenn die Stärke der scheinbaren Dissoziation abnimmt, muß im Verlauf der CR das Kation mit dem Hydroxyl-Ion zusammentreten. Wie C. Pomeranz<sup>8)</sup> könnte man vermuten, daß ein nicht dissoziierter Anteil der Laugen den eigentlichen Katalysator der CR darstellt. Nach den heute gültigen Anschauungen sollen aber in den Lösungen der starken Elektrolyte keine undissoziierten Moleküle mehr vorhanden sein. Man muß also annehmen, daß die Vereinigung von Kation und Hydroxyl-Ion erst im Verlauf der CR stattfindet. Vielleicht lagern sich zunächst die Aldehydmoleküle und dann das Hydroxyl-Ion an das Metall-Ion an. Unter der Voraussetzung, daß sich dabei Kation und Hydroxyl-Ion zum undissoziierten Metallhydroxyd vereinigen, muß dieser Schritt um so leichter stattfinden, je kleiner die Dissoziationskonstante der verwendeten Lauge ist. Bei starken Basen wird er nur selten eintreten, diese sind relativ schlechte Katalysatoren, bei schwachen Basen erfolgt er häufiger, daher deren günstige Wirkung. Die Häufigkeit, mit der Basenkation und Hydroxyl-Ion zusammentreffen, ist, neben der Konzentration an freiem Aldehyd, geschwindigkeitsbestimmend für die CR.

Das gleiche Ergebnis folgt auch aus dem Einfluß, den die Neutralsalze bzw. die abfallende Laugenkonzentration auf die CR ausüben. Je häufiger das Kation mit einem Hydroxyl-Ion zusammentreffen kann, d.h. je geringer der Aktivitätskoeffizient einer Base ist, um so schneller verläuft die Umsetzung. Starke Basen, wie die Alkalihydroxyde, zeigen beim Verdünnen nur geringe Veränderung ihres Aktivitätskoeffizienten; hier ist nur ein geringer Einfluß der Laugenkonzentration auf die Geschwindigkeit der CR zu erwarten.

Schwächere Basen, wie  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , sind dagegen in ihren nahezu gesättigten Lösungen scheinbar nur wenig dissoziiert, ihr Aktivitätskoeffizient nimmt aber beim Verdünnen erheblich zu (s. Abbild. 3). Sie beschleunigen daher in höheren Konzentrationen die CR stark. Beim Verdünnen sinkt ihre Wirksamkeit als Katalysator der CR ab.

Ebenso wird der Aktivitätskoeffizient starker Basen durch Neutralsalze nur wenig erniedrigt. Daher beeinflusst Natriumsulfat in mäßigen Konzentrationen die Geschwindigkeit der durch NaOH katalysierten Reaktion praktisch nicht (Tafel 3, S. 234).



Abbild. 3. Aktivitätskoeffizienten verschiedener Laugen in Abhängigkeit von der Verdünnung; nach Zahlenangaben aus Lax-D'Ans, Taschenbuch für Chemiker und Physiker 1943, 849

ist keine einfache Funktion der Laugenkonzentration; sobald man in die Reaktionsgleichung an Stelle der Aktivität die Konzentration der Laugen einsetzt, ist deren Reaktionsordnung nur durch Potenzen mit gebrochenem Exponenten zu beschreiben. Wo lineare oder quadratische Reaktionsordnungen erhalten werden, sind dies Grenzfälle, hervorgerufen durch hohe Verdünnung der Lauge, Kompensation einer Reihe von Einflüssen usw. (über die Reaktionsordnung des Alkalis in der CR s.a. A. Eitel<sup>26</sup>). Auch im Laufe eines Versuches erleidet die Aktivität der Laugen Veränderungen, welche z. Tl. auf das sich zugunsten des Kations verschiebende Verhältnis der beiden Ionen der Lauge zurückgeführt werden müssen. Es ist daher nicht möglich, ohne größere Vereinfachungen, ein Zeitgesetz der CR aufzustellen.

### Die Struktur des Primärkomplexes

Alle beobachteten Erscheinungen lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß sich als erste Stufe der CR eine Verbindung aus einem Mol. Metallhydroxyd und zwei Mol. Aldehyd bildet. Verbindungen von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen mit Metallsalzen sind in großer Zahl bekannt<sup>27</sup>). C. Pomeranz erwähnt einen Komplex aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Natriumhydroxyd<sup>6</sup>). W. M. Dehn und R. E. Merling<sup>28</sup>) beschreiben Additionsverbindungen von Aldehyden mit Kaliumhydroxyd, R. Hüttel und A. Gebhard eine Verbindung aus 2 Mol. 1-Phenyl-1.2.3-triazolaldehyd-(4) mit 1 Mol. Kaliumhydroxyd<sup>29</sup>). Die Alkaliverbindungen wandeln sich auffällig leicht im Sinne der CR

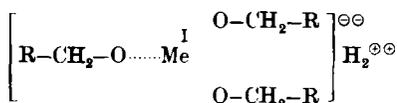
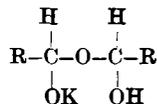
<sup>26</sup>) Fußn. 15), S. 127.

<sup>27</sup>) P. Pfeiffer, Org. Molekülverbindungen, 2. Aufl. S. 19 usw., 24 usw., 58 usw.

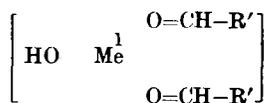
<sup>28</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. 39, 2655 [1917]. <sup>29</sup>) A. 558, 34 [1947].

um. Es kann daher nicht zweifelhaft sein, daß sie tatsächlich Zwischenprodukte der CR sind, und daß auch dort, wo die Zwischenstufen nicht isolierbar sind, ähnliche Verbindungen wenigstens vorübergehend entstehen. R. Hüttel und A. Gebhard geben den von ihnen aufgefundenen Verbindungen die nebenstehende Struktur.

Ansichts der hohen Tendenz des Sauerstoffatoms, komplexe Bindungen an Metall-Ionen einzugehen, ist es aber viel wahrscheinlicher, daß auch die Verbindungen der Aldehyde mit Metallhydroxyden echte Komplexverbindungen darstellen. Ihre Struktur muß sich an die der Meerweinschen Alkoholatkomplexe anschließen<sup>30)</sup>. Die koordinativen Valenzen sind jedoch nicht durch die Sauerstoffatome von Alkoxyresten, sondern durch solche aus Carbonylgruppen bzw. die Hydroxylgruppe besetzt.

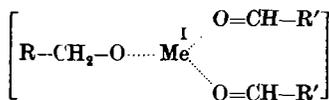


Meerweinscher Komplex

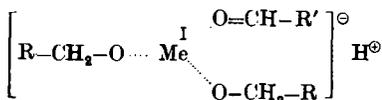


Primärkomplex der Cannizzaroschen Reaktion

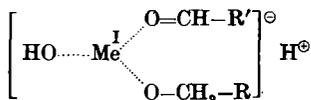
Die Zwischenstufen der Reaktionen, welche der CR ähnlich sind (s. Zusammenstellung auf Seite 229), können dann entsprechend formuliert werden:



Primärkomplex der Claisen-Tischtschenkoschen Reaktion



Primärkomplex der Meerweinschen Reaktion



Primärkomplex der Zagoumennschen Reaktion

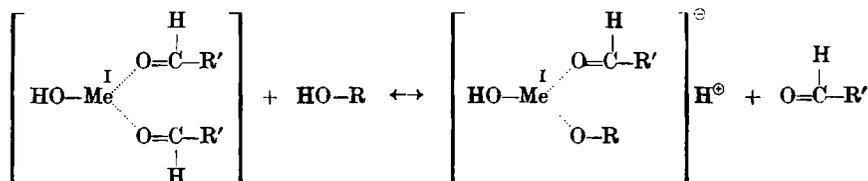
Die Strukturen sind vereinfacht mit einwertigem Zentralatom gezeichnet. Wenn der Katalysator ein mehrwertiges Metall-Ion enthält, werden entsprechend dessen höherer Koordinationszahl mehr Alkohol- oder Aldehydmoleküle in den Komplex eintreten. Das Grundprinzip des Aufbaues der komplexen Verbindung wird dadurch nicht verändert.

Alle Zwischenstufen besitzen die Struktur der Meerweinschen Alkoholatkomplexe, welche damit den Grundtypus für diese Reaktionen darstellen. Ich schlage daher vor, alle Umsetzungen, welche diese gemeinsame komplexe Stufe besitzen, zukünftig als Meerweinsche Reaktionen im weiteren Sinne zu bezeichnen.

<sup>30)</sup> A. 455, 231 [1927].

## Der Einfluß der Lösungsmittel

Die hemmende Wirkung der Alkohole erklärt sich nun zwanglos als ein Abdrängen der Aldehydmolekeln vom Primärkomplex der CR. Dieser geht dadurch in den Primärkomplex der ZR über.



Primärkomplex der Cannizzaroschen Reaktion

Primärkomplex der Zagoumennyschen Reaktion

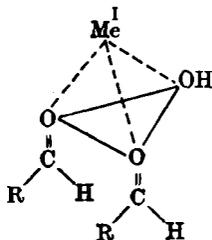
Hemmung durch Bindung des Aldehyds in Form von Acetal liegt nicht vor. Der Formaldehyd ist in wäßriger Lösung zum größeren Teil als Hydrat enthalten. Die Bindung an Wasser ist aber fester als die an Alkohol. Verdünnt man nämlich konzentrierte Formalinlösungen mit Wasser, so ist die dabei entwickelte Verdünnungswärme größer als diejenige, welche beim Versetzen mit der gleichen Menge Methanol entsteht. Die Bildung des Halbacetals entwickelt weniger Wärme als die des Hydrats. Da beides Gleichgewichtsreaktionen sind, darf man annehmen, daß im Gleichgewicht beim Halbacetal sogar mehr freier Aldehyd enthalten ist als beim Hydrat.

Wasser hemmt selbst die CR, indem es den freien Aldehyd in Hydrat überführt. Ersetzt man das Wasser durch ein Lösungsmittel, welches weder mit dem Aldehyd, noch mit dem Katalysator reagiert, so wird die Hemmung des Wassers teilweise aufgehoben, und die Reaktion verläuft schneller, da mehr freier Aldehyd vorhanden ist. So wirken Tetrahydrofuran und Dioxan. Das gilt nur, wenn das Aldehydhydrat in großem Überschuß vorhanden ist, und geringe Veränderungen des Gleichgewichtes relativ große Verschiebungen der Konzentration an freiem Aldehyd hervorrufen. Liegt dagegen nur wenig Hydrat neben viel freiem Aldehyd vor, wie bei allen wasserunlöslichen Aldehyden, so rufen Verschiebungen des Hydratationsgleichgewichtes nur unbedeutende Veränderungen in der Konzentration des freien Aldehyds hervor. Die CR wird daher nicht wesentlich beeinflusst. So finden A. Eitel und G. Lock<sup>14)</sup>, daß bei dem nicht zur Hydratation neigenden Benzaldehyd die CR durch Zusatz von Dioxan nicht beschleunigt wird.

Einen Sonderfall stellt die Reaktion dann dar, wenn z. B. Formaldehyd mit Methanol reagiert. Während sonst an Stelle der CR die ZR auftritt, ist hier die durch eine Umsetzung zu gewinnende Energie gleich Null, das System bleibt unverändert. Erst wenn wieder zwei Aldehydmolekeln in einem Komplex zusammentreffen, erfolgt CR, deren Gesamtgeschwindigkeit verlangsamt erscheint.

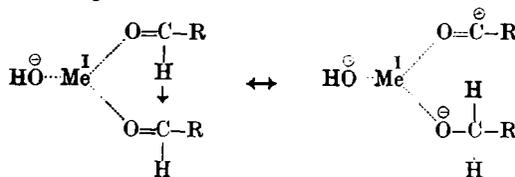
Der Austausch des Wasserstoffs

In der komplexen Zwischenverbindung steht das Metall-Ion offenbar an der Spitze einer dreiseitigen Pyramide, während die Liganden die Ecken der Basis besetzen:

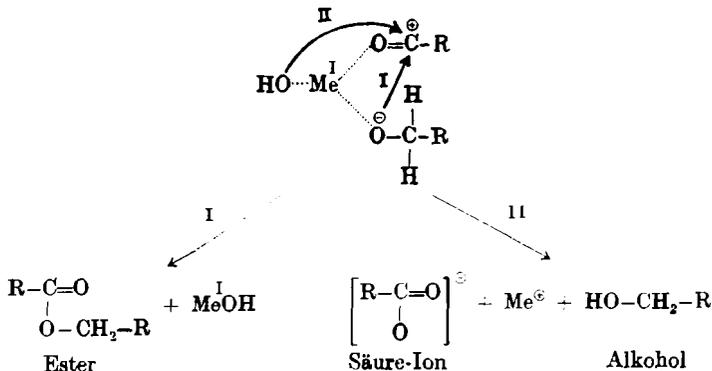


Schematische Darstellung des Primärkomplexes der Cannizzaroschen Reaktion

Infolge der freien Drehbarkeit um die Sauerstoff-Metallbindung kommen sich die Reaktionsteilnehmer räumlich sehr nahe. Begünstigt durch die Annäherung, vielleicht mit einer Art Wasserstoffbrücke als Zwischenstufe, tritt der Wasserstoff einer Carbonylgruppe als Anion zum benachbarten Kohlenstoffatom über. Dadurch wird die aufnehmende Gruppe in das negativ geladene Alkoxy-Ion umgewandelt.



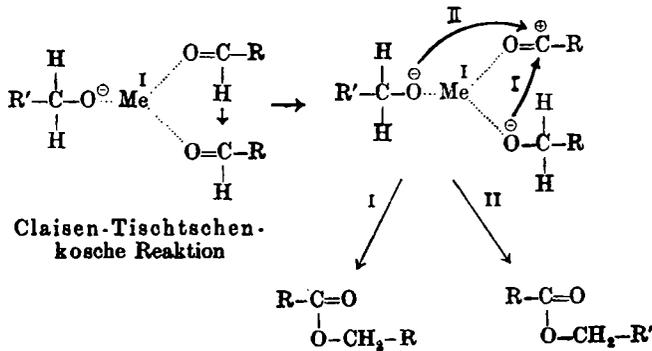
So stehen im Komplex nebeneinander der positiv geladene Rest  $R-C^{\oplus}=O$ , das Alkoxy-Ion und das ebenfalls negativ geladene Hydroxyl-Ion. Beide negativen Reste können um die Elektronenlücke am Kohlenstoff konkurrieren, wobei im ersten Falle ein Ester, im zweiten, unter Verschiebung eines Protons von der Säure auf das Alkoxy-Ion, Säure-Ion und Alkohol entsteht.



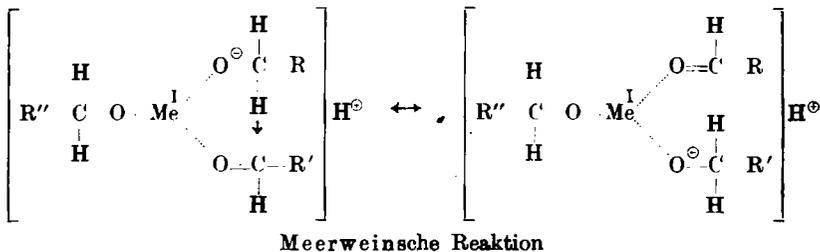
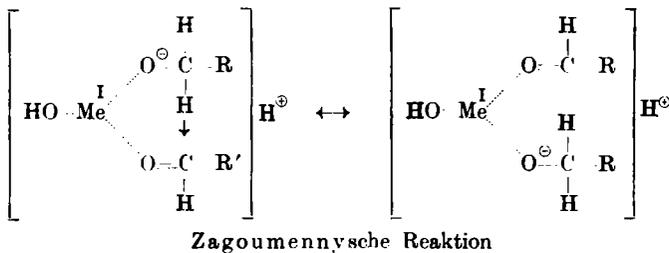
Der Eintritt des Hydroxyl- oder Alkoxy-Ions ist vielleicht mit dem Übertritt des Wasserstoff-Anions gekoppelt, so daß es nicht zur vollständigen Ausbildung des energetisch ungünstigen Elektronensextetts am Kohlenstoff zu kommen braucht.

Ester werden in günstig gelagerten Fällen als Nebenprodukte der CR auch dann gefunden, wenn man mit wäßrigen Laugen als Katalysator arbeitet<sup>31)</sup>. Daraus hat man geschlossen, daß sie in allen Fällen Zwischenprodukte seien. Der Schluß ist aber nicht zwingend, die CR kann nach den vorstehenden Ausführungen sowohl über die Esterstufe, als auch ohne sie ablaufen.

Die entsprechenden Reaktionsschritte bei der Claisen-Tischtschenkosen Reaktion, der Zagoumennyschen und der Meerweinschen Reaktion verlaufen ganz analog. Bei der CTR befinden sich dann zwei Alkoxy-Ionen neben dem positiven Rest  $R-C=O^{\oplus}$ , beide bewerben sich um die Elektronenlücke am Kohlenstoff. So erhielt L. Claisen<sup>32)</sup> aus Benzaldehyd mit Natrium-methylat nebeneinander Benzoesäure-benzyl- und Benzoesäure-methylester, entsprechend dem Schema:



Bei der Zagoumennyschen und der Meerweinschen Reaktion ist mit dem Austausch des Wasserstoffanions die Umsetzung beendet, die folgenden Schritte bestehen in der Ablösung der Reaktionsprodukte vom Katalysator.

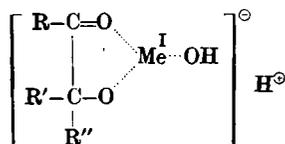


<sup>31)</sup> A. Lachmann, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2356 [1923].

<sup>32)</sup> B. 20, 646 [1887]

Bei der Meerweinschen Reaktion kann ebenso wie bei der Claisen-Tischtschenkoschen Reaktion das Alkoxy-Ion des Katalysators in Reaktion treten. Man erhält dann im Endprodukt auch den Aldehyd jenes Alkohols, dessen Alkoholat als Katalysator verwendet wurde. Zagoumennysche und Meerweinsche Reaktion führen zu einem Gleichgewicht, da ihre Endprodukte wieder im umgekehrten Sinne miteinander reagieren können.

Die innere CR der Dialdehyde und Aldehydketone verläuft nach dem gleichen Schema; dabei entstehen Lactone oder Oxyssäuren<sup>33)</sup>. Auch zwischen Aldehyd- und Oxygruppe können die Oxydationsstufen ausgetauscht werden (innere Meerweinsche Reaktion). Die Bildung metallhaltiger Ringe als Zwischenprodukte ist auch dann noch möglich, wenn deren Gliederzahl über 5 oder 6 hinausgeht<sup>34)</sup>. Die im Molekül selbst enthaltene Alkohol- oder Phenolgruppe blockiert unter Umständen die CR zweier Moleküle, indem sich ein inneres Komplexsalz bildet, welches den Zutritt weiteren Aldehyds verhindert:



So zeigt der Glykolaldehyd, ebenso wie die Zucker, keine Neigung zur Dismutation.

Die Untersuchung des Isopropylalkohols zeigt, daß dieser die CR nicht hemmt wie die primären Alkohole. Offenbar ist die durch zwei Methylgruppen behinderte Oxygruppe zur Bildung von Metallkomplexen nicht in gleichem Maße befähigt wie die primäre Alkoholgruppe. Aliphatische Oxyaldehyde mit sterisch behinderter Oxygruppe, wie der von A. Franke untersuchte  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-propionaldehyd geben aus diesem Grunde wieder glatt die CR zwischen zwei Molekülen<sup>24)</sup>.

Ungeklärt bleibt auch jetzt noch die Rolle des Wassers in der Reaktion. R. Hüttel und A. Gebhard<sup>29)</sup> berichten, daß ihre Additionsverbindung nur in Gegenwart von Wasser nach Art der CR weiterreagiert, auch C. Pomeranz nimmt an, daß Wasser für den weiteren Verlauf der CR wichtig ist<sup>8)</sup>. Vielleicht stellt sich in der oben beschriebenen Weise ein Gleichgewicht ein, welches erst durch Verdrängen der Komponenten vom Katalysator vollständig nach einer Seite hin verschoben wird. Dafür spricht auch die Mitteilung von L. Claisen<sup>22)</sup>, wonach sich sowohl aus Aldehyden und Alkoholaten als auch aus Estern mit dem gleichen Katalysator Doppelverbindungen bilden sollen, welche beim Zerlegen mit Säure ein identisches Gleichgewichtsgemenge von Estern und Alkoholen liefern. Durch die Versuche mit Formaldehyd kann diese Frage jedoch vorerst nicht entschieden werden.

<sup>33)</sup> H. Meerwein, B. 53, 1830 [1920].

<sup>34)</sup> P. Pfeiffer, Naturwiss. 35, 190 [1948].

## Beschreibung der Versuche

Alle Messungen werden in doppelwandigen Gefäßen ausgeführt, deren Temperatur durch einen Thermostaten auf  $60 \pm 0.2^\circ$  gehalten wird. Durch Vermischen der vorgewärmten Lösungen bringt man die Reaktion in Gang. Wenn auf besonders exakte Bestimmung der Anfangszeit Wert gelegt wird, gibt man einen der Reaktionsteilnehmer, in einer dünnwandigen Ampulle, zusammen mit der anderen Komponente und dem u.U. zugefügten Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß. Nachdem sich die Temperatur mit Sicherheit ausgeglichen hat, was erfahrungsgemäß nach 15 Min. der Fall ist, wird die Ampulle zertrümmert<sup>35)</sup>.

Für orientierende Messungen genügt ein sorgfältiger Verschuß des Reaktionsgefäßes durch Gummistopfen, um den Einfluß der Luftkohlensäure auf ein geringes Maß herabzusetzen, bei genauen Untersuchungen, besonders im Gebiet sehr verdünnter Laugen, muß das Reaktionsgefäß mit reinstem Stickstoff ausgespült werden. Während der Messung soll ein langsamer Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet werden, um auch bei der Entnahme von Proben den Zutritt von Kohlensäure zu verhindern. Die Vereinigung der Reagenzien erfolgt in diesem Falle nach der Ampullenmethode.

Das Fortschreiten der Umsetzung wird durch Titration eines aliquoten Teiles mit Säure bestimmt, unter Anwendung von Phenolphthalein oder Bromthymolblau als Indikator. Bei praktisch carbonatfreien Laugen sind beide gleichmäßig brauchbar, das „Ziehen“ des Bromthymolblauen bei carbonathaltigen Laugen ist jedoch besser zu erkennen als bei Phenolphthalein. Bei geringen Laugengehalten muß auch das Gefäß, in welchem die Titration ausgeführt wird, mit Stickstoff ausgespült werden, um gute Ergebnisse zu erhalten. Der Umschlag des Indicators erfolgt dann sehr scharf, auch bei Verwendung von  $\frac{1}{50}n$ -Säure.

Die Formaldehydlösungen wurden zuerst durch Auflösen von reinem Paraformaldehyd in Wasser hergestellt. Spätere Messungen wurden mit käuflichem Formalin ausgeführt; im Verhalten der beiden Lösungen zeigten sich keine Unterschiede. Geringe Säuregehalte, sowohl des käuflichen Formalins als auch des selbst hergestellten, wurden durch Titration mit Lauge ermittelt und bei der Berechnung des Ansatzes mit berücksichtigt.

Die verwendeten Laugen müssen nach Möglichkeit carbonatfrei sein. Sofern sie dies nicht an sich sind, wie bei Barium- und Calciumhydroxyd, werden sie unter möglichstem Ausschluß von Kohlendioxyd hergestellt, unter Verwendung von kohlendioxydfreiem Wasser: Lithiumhydroxyd-Lauge durch Auflösen von Lithium-Metall in Wasser unter reinstem Stickstoff, Natronlauge aus Öllauge, Tetramethylammoniumhydroxyd-Lauge aus einer Lösung des Jodids mit Silberoxyd. Ein geringer Gehalt an flüchtigen Basen kann durch Eindampfen unter Stickstoff entfernt werden. Thalliumhydroxyd-Lauge wird durch Umsetzung des Sulfates mit gesättigtem Barytwasser bereitet; bei einem ganz geringen Überschuß an Thallium(I)-sulfat setzt sich der Bariumniederschlag so rasch ab, daß man auf eine Filtration, die eine Verunreinigung mit Kohlendioxyd bedeuten würde, verzichten kann. Die Laugen werden sofort nach ihrer Herstellung verbraucht.

Schließt man die Luft nicht sorgfältig aus, so beginnt die Kohlensäure bei  $0.008n$ -Lösungen die Titration zu stören. Mit allen Vorsichtsmaßnahmen läßt sich dagegen noch bis zu  $0.002n$ -Lösungen hin messen. In diesem Gebiet macht sich aber die saure Natur des Formaldehydhydrates bereits störend bemerkbar<sup>3)</sup>. Trotz merklichen Gehaltes an Alkali reagieren die Lösungen nur noch schwach alkalisch gegen Phenolphthalein und die Geschwindigkeit der CR sinkt, wegen der stark verminderten Konzentration der Hydroxyl-Ionen, beträchtlich ab.

Die saure Reaktion des Formaldehyds läßt sich folgendermaßen leicht zeigen: 2 ccm kohlendioxydfreies Wasser, mit einem Tropfen  $n$ -NaOH und Phenolphthalein kräftig rot gefärbt, verändern auf Zusatz von 10 ccm kohlendioxydfreien Wassers ihre Farbe nicht wesentlich. Die gleiche Menge 30-proz. Formalins, das ausgekocht und gegen Phenolphthalein bis zur deutlich sichtbaren Rötung austitriert wird, läßt die Färbung jedoch bis Rosa abblassen.

<sup>35)</sup> Hrn. Prof. H. Böhme bin ich für den Hinweis auf diese elegante Methode sehr dankbar.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tafeln 4 bis 9 zusammengestellt.

Tafel 4. CR mit Überschuß an Lauge (Natronlauge 4  $n$ , Formaldehyd 0.2  $m$ ; Titration des Formaldehyds nach Ripper)

Zeit in Min.	% Formaldehyd vorhanden	K bimolek.
10	42.5	0.00135
20	27.2	0.00134
30	20.7	0.00128
40	15.7	0.00134
50	12.8	0.00136
60	10.5	0.00124
70	9.0	0.00144
80	8.3	0.00144
90	7.5	0.00138
100	7.0	0.00133
110	6.9	0.00124
120	6.7	0.00116

Mittel aller Werte bis zu 100 Min. 0.00136.

Der Versuch zeigt, daß die CR des Formaldehyds bis fast an ihr Ende von Nebenreaktionen, die eine Verschiebung der Geschwindigkeitskonstanten bewirken, frei bleibt.

Tafel 5. CR mit Überschuß von Aldehyd; Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Art der verwendeten Lauge

Lauge	Laugen- Anfangskonzentration	Aldehyd molar	$K_1$
LiOH	0.05 – 0.06 $n$	0.76	0.0086
	” ”	1.14	0.012
	” ”	1.90	0.0145
	” ”	3.8	0.0150
	” ”	6.1	0.016
NaOH	0.04 – 0.05 $n$	0.7	0.0059
	” ”	0.8	0.0080
	” ”	1.65	0.124
	” ”	2.75	0.0124
	” ”	5.5	0.0157
KOH	ergab im wesentlichen mit NaOH übereinstimmende Werte		
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.03 – 0.04 $n$	0.67	0.010
	” ”	0.91	0.0124
	” ”	1.67	0.017
	” ”	3.6	0.019
	0.023 $n$	5.0	0.020*)
Ba(OH) <sub>2</sub>	0.10 $n$	0.66	0.0083
	”	1.1	0.013
	”	1.65	0.0165
	”	3.87	0.0183
	”	7.6	0.019

\*) Bei diesem Versuch mußte wegen der geringen Löslichkeit des Ca(OH)<sub>2</sub> die Normalität der Lauge auf 0.023 gesenkt werden,  $K_1$  fällt daher im Vergleich zu den übrigen Werten etwas zu niedrig aus.

## Fortsetzung von Tafel 5

Lauge	Laugen- Anfangskonzentration	Aldehyd molar	$K_1$
TIOH	0.06 n	1.0	0.0155
	"	1.9	0.0185
	"	6.5	0.019
			$K_1$ -Werte = Mittel- werte
$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	0.03 n	0.5	0.0045
	"	1.1	0.0095
	"	2.5	0.0133
	"	6.1	0.0133**)

\*\*) Das verwendete Tetramethylammonium-hydroxyd titrierte sich scharf mit Säuren gegen Bromthymolblau als Indicator. Es enthält nach dem Verglühen weniger als 1% Rückstand; nach der qualitativen Untersuchung handelte es sich dabei um Spuren von Eisen und Natrium.

Tafel 6. Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion von wenig Formaldehyd mit Thalliumhydroxyd; Aldehyd 0.7 m

Zeit in Min.	Lauge molar	$K_1$
11	0.044	0.0129
20	0.033	0.0133
42	0.0124	0.0165
52	0.0070	0.0180

Tafel 7. Einfluß der Laugenkonzentration auf die Geschwindigkeit der CR

Lauge	Molarität der Lauge	Aldehyd molar	$K_1$
$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	0.0086	6	0.012
"	0.028	6	0.013

Die Werte für NaOH sind in Tafel 1, S. 233, und diejenigen für TIOH in Tafel 2, S. 233, angegeben.

Tafel 8. Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit im Verlauf eines Versuches

Lauge	Molarität der Lauge	Aldehyd molar	$K_1$
NaOH	0.0297	1.6	0.0124
	0.0212	1.6	0.0126
	0.0165	1.6	0.0123
	0.0112	1.6	0.0122
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.0309	0.67	0.0120
	0.0276	0.67	0.0115
	0.0216	0.67	0.0108
	0.0162	0.67	0.0097
	0.0119	0.67	0.0089
TIOH	0.0474	1.0	0.0150
	0.036	1.0	0.0159
	0.0270	1.0	0.0153
	0.0157	1.0	0.0144
	0.0082	1.0	0.0134
	0.003	1.0	0.0125

Durch die Nebenreaktion wird der Abfall der Geschwindigkeit gegen Ende der Umsetzung verzögert.

Tafel 9. Beeinflussung der CR durch Lösungsmittel

Lösungsmittel	Molarität des Lösungsmittels	Konzentration Lauge	$K_1$	$\frac{K_1 \text{ ohne Lsgsm.}}{K_1 \text{ mit Lsgsm.}}$
Methanol	1.25	NaOH 0.045 n	0.0059	1.63
	3.75		0.0030	3.2
	10.0		0.00096	10.0
	16		0.000342	28.1
	22		0.000139	69
	2.5	Ca(OH) <sub>2</sub> 0.0225 n	0.0058	2.32
	5.0		0.0033	4.1
	12		0.00125	10.8
		0.3	Ba(OH) <sub>2</sub> 0.085 n	0.0107
1.25		0.0075		1.67
6.4		0.0024		5.5
14		0.0009		14.7
Äthylalkohol	0.83	NaOH 0.045 n	0.0088	1.09
	5.2		0.0060	1.58
	11.2		0.0037	2.56
Isopropylalkohol	1.3	NaOH 0.035 n	0.011	0.91
	9.2		0.012	0.82
Glykol	0.89	NaOH 0.04 n	0.0065	1.46
	11.6		0.00074	12.8
Dioxan	1.17	NaOH 0.045 n	0.011	0.872
	2.35		0.0125	0.77
	5.1		0.0188	0.51
Tetrahydrofuran	1.45	NaOH 0.045 n	0.0107	0.90
	4.4		0.0131	0.73
	11.6		0.0282	0.34
	1.45	Ca(OH) <sub>2</sub> 0.024 n	0.0147	0.95
	7.2	0.006 n	0.0228	0.50

Bei allen Versuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln war die Aldehydkonzentration 1 m.