

OTTO NEUNHOEFFER und EDITH RUSKE

Gemeinsame Disproportionierung von Nitrosoverbindungen und Aldehyden unter der Einwirkung von Aluminiumalkoholat.

Ein Beitrag zum Mechanismus der Alkoholatkatalyse

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

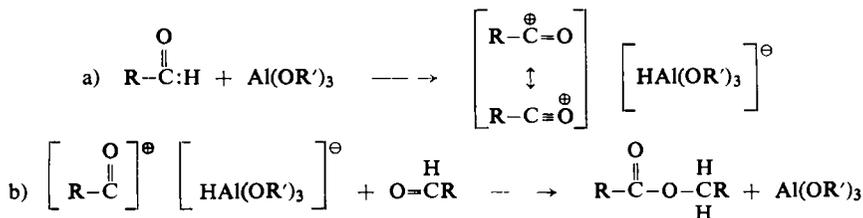
(Eingegangen am 12. September 1960)

Bei der Einwirkung von Aluminiumisopropylat auf ein äquimolares Gemisch von Aldehyden und Nitrosoverbindungen werden in guter Ausbeute *N*-Acyl-phenylhydroxylamine gebildet. Die Esterbildung nach TISCHTSCHENKO tritt völlig zurück. Entsprechende Versuche mit Zinkalkoholaten werden beschrieben.

Die Disproportionierung von zwei Molekülen Aldehyd in ein Estermolekül wird nach CLAISEN-TISCHTSCHENKO unter der katalytischen Einwirkung von Aluminiumalkoholat bzw. bei aromatischen Aldehyden auch von Natriumalkoholat durchgeführt. Die Reaktion läuft unter Hydridübertragung ab¹⁾ und kann formal (ohne Berücksichtigung der Alkalikatalyse) folgendermaßen beschrieben werden:



Als weiteres Beispiel dafür, daß durch starke Alkalien Hydridionen mobilisiert werden können, sei die Bildung von 2-Hydroxy-chinolin aus Chinolin und Kaliumhydroxyd²⁾ und von 2-Amino-pyridin aus Pyridin und Natriumamid³⁾ erwähnt. Aluminiumalkoholat muß eher den Lewis-Säuren als den basischen Substanzen zugeordnet werden. Die Hydridübertragung kann hier auf die koordinative Ungesättigtheit zurückgehen:

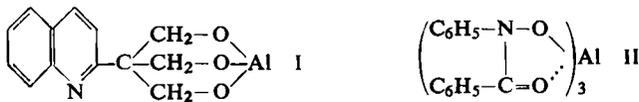


¹⁾ H. HENECKA in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 8, S. 557, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952; K. F. BONHOEFFER und K. FREDENHAGEN, Naturwissenschaften 25, 459 [1937].

²⁾ A. E. TSCHITSCHIBABIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1883 [1913].

³⁾ A. E. TSCHITSCHIBABIN und O. SEIDE, J. russ. phys.-chem. Ges. 46, 1216 [1914]; zit. nach C. 1915 I, 1065.

Wir konnten hierzu einen experimentellen Beitrag leisten⁴⁾. Die Aluminiumverbindungen des Triäthanolamins⁵⁾ und die von uns dargestellte des Chinolyl-(2)-butantriols⁶⁾ (I) zeigen eine innermolekulare bzw. zwischenmolekulare Blockierung der koordinativen Lücke des Aluminiums; sie besitzen bei der Tischtschenko-Reaktion des Benzaldehyds eine gegenüber dem Aluminiumisopropylat sehr verminderte Reaktionsfähigkeit. Nicht ohne weiteres erklärbar ist auf Grund dieser einfachen Formulierung die für die Praxis wichtige Feststellung von W. C. CHILD und H. ADKINS⁷⁾, daß ein Zusatz von Zinkchlorid zum Tischtschenko-Katalysator stark reaktionsbeschleunigend wirkt. Man kann natürlich auch hier Komplexsalze mit einem koordinativ ungesättigten Kation formulieren, entfernt sich aber auf alle Fälle völlig von der basischen Katalyse.



Wir ließen Aluminiumisopropylat auf ein äquimolares Gemisch von Benzaldehyd und Nitrosobenzol in Toluol-Lösung bei Raumtemperatur einwirken. Als einziges Reaktionsprodukt konnten wir hierbei *N*-Benzoyl-phenylhydroxylamin isolieren. Als Primärprodukt scheidet sich in der Regel die schwerlösliche Aluminiumverbindung II aus.

Zweckmäßig verwendet man das Aluminiumisopropylat nicht nur in katalytischen Mengen, da es durch die Bildung dieses Zwischenproduktes verbraucht wird. Die Schwerlöslichkeit von II auch in polaren Lösungsmitteln empfiehlt es für die gravimetrische Bestimmung des Aluminiums⁸⁾.

Derselbe Reaktionsablauf ergab sich bei der Umsetzung von *p*-Toluylaldehyd, Acetaldehyd oder Butyraldehyd mit Nitrosobenzol in Gegenwart von Aluminiumisopropylat. Es dürfte sich also um eine Reaktion von vielfältiger Anwendbarkeit handeln. Eine Ausnahmestellung nimmt der Formaldehyd ein, der nach E. BAMBERGER und F. TSCHIRNER⁹⁾ mit Nitrosobenzol auch ohne Katalysator *N*-Formyl-phenylhydroxylamin ergibt. In den von uns untersuchten Fällen trat ohne Katalysator keine Reaktion ein.

Nimmt man auch hier eine Hydridübertragung an, so hätten sich primär *O*-Acyl-phenylhydroxylamine bilden müssen:



Diese wären jedoch kaum isolierbar gewesen, da sie sich außerordentlich leicht in *p*-Acylamino-phenole umlagern. Wir haben ein derartiges Umlagerungsprodukt jedoch in keinem Fall gefunden. Daher müssen die *N*-Acyl-hydroxylamine die Primär-

⁴⁾ O. NEUNHOEFFER und EDITH RUSKE, unveröffentl.

⁵⁾ FR. HEIN und P. W. ALBERT, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 67 [1952].

⁶⁾ Unveröffentl. mit E. RUSKE.

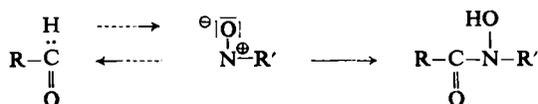
⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **45**, 3013 [1923]; **47**, 798 [1925].

⁸⁾ S. C. SHOME, Analytic. Chem. **23**, 1186 [1951].

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1882 [1899]; **35**, 732 [1902].

produkte der Umsetzung sein; als Alternativlösung wäre eine rasche, durch Aluminiumalkoholat katalysierte O→N-Acylwanderung zu diskutieren, welche geschwindigkeitsmäßig der Umlagerung zum *p*-Acylamino-phenol den Rang ablauft.

Es fällt auf, daß sich in keinem Fall die entsprechenden Säureester durch Umsetzung von 2 Molekülen Aldehyd gebildet hatten. Auch die Bildung von Azoxybenzol hielt sich in sehr mäßigen Grenzen. Diese Tatsache läßt auf einen von der Tischtschenko-Reaktion abweichenden Reaktionsmechanismus schließen. Zu einer zwanglosen Deutung kommt man, wenn man als wichtigsten Reaktionsschritt eine Protonenübertragung annimmt. Auch diese kann ja durch das Aluminiumalkoholat katalysiert werden, insbesondere wenn man voraussetzt, daß Wasserspuren nicht vollständig ausgeschlossen werden konnten.



Aus dem Fehlen der Esterbildung bei der Umsetzung von Nitrosoverbindung und Aldehyd kann man den Schluß ziehen, daß Aluminiumalkoholat die Protonenübertragung wesentlich stärker beschleunigt als die Hydridionenübertragung.

Wir hofften, durch diese Reaktion das bisher unbekannte *p*-Dimethylamino-phenylhydroxylamin wenigstens als Derivat isolieren zu können. Das bei der Umsetzung von *p*-Nitroso-dimethylanilin mit Benzaldehyd bei wesentlich verlängerter Reaktionsdauer isolierte Produkt erwies sich jedoch nicht als das entsprechende Hydroxylaminderivat, sondern als Benzoylderivat des *p*-Amino-dimethylanilins. Hierbei hat sich also das Produkt einer zwischenmolekularen Oxydoreduktion gebildet. Wir untersuchten daraufhin die polarographische Reduktion des *p*-Nitroso-dimethylanilins^{9a)}, die ergab, daß das *p*-Dimethylamino-phenylhydroxylamin bei seiner Entstehung spontan disproportioniert. Offensichtlich wirkt sich diese ungewöhnliche Instabilität auch auf seine Derivate aus.

p-Nitroso-anisol reagiert mit Benzaldehyd und Aluminiumisopropylat zwar wesentlich träger als Nitrosobenzol, aber in derselben Weise.

Im Zusammenhang mit der Aktivierung des Tischtschenko-Katalysators durch Zinkchlorid schien es uns von Interesse, zu untersuchen, inwieweit auch Zinkalkoholate in der Lage sind, die Claisen-Tischtschenko-Reaktion des Benzaldehyds zu katalysieren. Beschrieben war bisher nur das von TOLKATSCHEW¹⁰⁾ aus Zinkdiäthyl und Äthanol dargestellte Zinkäthylat, wenn man von den komplexen Natrium-Zink-, Kalium-Zink- und Aluminium-Zinkalkoholaten von H. MEERWEIN und TH. BERSIN¹¹⁾ absieht. Wir haben nach der Methode von TOLKATSCHEW aus Zinkdiäthyl sowohl Zinkäthylat wie Zinkisopropylat dargestellt. Ersteres ist im Vakuum destillierbar, letzteres nur sublimierbar. Beide sind so außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich, daß keine ganz einwandfreien Analysenwerte erhalten wurden. Sie katalysieren die Tischtschenko-Reaktion sehr viel schwächer als Aluminiumisopropylat. Der erwähnte Aktivierungseffekt durch Zinkchlorid dürfte daher wohl nicht in die Hydridionenübertragung, sondern in ein anderes Teilgeschehen der Tischtschenko-Reaktion eingreifen.

^{9a)} Unveröffentl. mit A. STANIENDA.

¹⁰⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 33, 469 [1901]; zit. nach C. 1901 II, 1200.

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 476, 113 [1929].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamin (N-Phenyl-benzhydroxamsäure): Je 2.1 g *Nitrosobenzol* und *Benzaldehyd* wurden mit 1.35 g Aluminiumisopropylat in 25 ccm absol. Benzol gelöst. Nach zweitägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit einer konzentriert wäßrigen Ammoniumchloridlösung zur Zerstörung des überschüssigen Isopropylats durchgearbeitet und die Benzolphase verdampft; 3.15 g *Aluminiumsalz*, das nach dem Umkristallisieren aus wenig Äthanol bei 235° schmolz.

$\text{AlC}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_6$ (663.6) Ber. C 70.58 H 4.56 N 6.33 Gef. C 70.71 H 4.60 N 6.32

Das Salz wurde in Benzol aufgenommen und mit verd. wäßriger Salzsäure geschüttelt. Die nach dem Abdampfen des Benzols zurückbleibende *freie Hydroxamsäure* schmolz nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 130°; der Misch-Schmp. mit einem nach E. BAMBERGER¹²⁾ aus *N-Phenyl-hydroxylamin* und Benzoylchlorid hergestellten Präparat zeigte keine Depression. Das aus der Bambergerschen Verbindung und Aluminiumisopropylat hergestellte Aluminiumsalz erwies sich nach dem Misch-Schmp. ebenfalls als identisch mit dem oben erhaltenen Salz.

Eisensalz: Aus 1.07 g *N-Phenyl-benzhydroxamsäure* und 0.27 g *Eisen(III)-chlorid* in 10 ccm Pyridin. Nach dreiwöchigem Stehenlassen schied sich das Salz in dunkelrotbraunen Kristallen ab, die nach dem Umfällen aus Dimethylformamid/Wasser bei 198° schmolzen. Aus der Mutterlauge ist der Rest des Salzes durch Ausfällen mit Wasser isolierbar.

$\text{FeC}_{39}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_6$ (692.5) Ber. C 67.64 H 4.37 N 6.07 Gef. C 67.62 H 4.60 N 6.03

N-p-Toluy-N-phenyl-hydroxylamin (N-Phenyl-p-toluyhydroxamsäure): *Toluyaldehyd* wurde durch Oxydation von *p-Xylol* mit Ammoniumpersulfat dargestellt¹³⁾, 2.4 g davon wurden mit 2.14 g *Nitrosobenzol* und 1.36 g Aluminiumisopropylat in 25 ccm absol. Benzol umgesetzt. Das so erhaltene *Aluminiumsalz* (2.3 g) ließ sich nur äußerst schwer reinigen, so daß es gleich in die *freie Hydroxamsäure* übergeführt wurde, die nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 118—119° schmolz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (227.2) Ber. C 73.99 H 5.77 N 6.16 Gef. C 73.99 H 5.84 N 6.04

N-Butyryl-N-phenyl-hydroxylamin (N-Phenyl-butyhydroxamsäure): Aus 1.44 g *Butyraldehyd*, 2.14 g *Nitrosobenzol* und 1.36 g Aluminiumisopropylat entstanden 2.7 g *Aluminiumsalz*. Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol gab ein bei 183—184° schmelzendes Produkt.

$\text{AlC}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_6$ (561.6) Ber. C 64.16 H 6.46 N 7.48 Gef. C 63.91 H 6.49 N 7.66

Die daraus hergestellte *freie Hydroxamsäure* schmolz nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 80°) bei 76—77°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (179.2) Ber. C 67.01 H 7.31 N 7.82 Gef. C 66.91 H 7.07 N 7.75

N-Acetyl-N-phenyl-hydroxamsäure (N-Phenyl-acethydroxamsäure): 1.32 g *Acetaldehyd*, 3.21 g *Nitrosobenzol* und 2.04 g Aluminiumisopropylat wurden in 60 ccm absol. Benzol umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde das *Aluminiumsalz* (3.45 g) aus der fast zur Trockne abgedampften Benzol-Lösung mit Äther ausgefällt und aus wäßr. Äthanol (4:1) umkristallisiert; Schmp. 208—209°.

$\text{AlC}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_6$ (477.4) Ber. C 60.37 H 5.07 N 8.80 Gef. C 60.21 H 5.13 N 8.66

Die daraus freigesetzte *Hydroxamsäure* schmolz nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 64°.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ (151.2) Ber. C 63.56 H 6.00 N 9.27 Gef. C 63.49 H 5.93 N 9.38

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1111 [1919].

¹³⁾ H. D. LAW und F. M. PERKIN, J. chem. Soc. [London] **91**, 258 [1907].

Der Misch-Schmp. mit einem nach E. BAMBERGER und H. DESTRAZ¹⁴⁾ durch Acetylierung von *N*-Phenyl-hydroxylamin mit Acetanhydrid dargestellten Präparat lag bei 65°.

N,N-Dimethyl-*N'*-benzoyl-*p*-phenylendiamin: 1.5 g Nitrosodimethylanilin, 1.1 g Benzaldehyd und 0.68 g Aluminiumisopropylat wurden in 20 ccm trockenem Benzol gelöst, die Lösung nach 3 Tagen mit wäbr. Ammoniumchloridlösung geschüttelt, die Benzol-Phase eingedampft, der Rückstand mit Äther verrieben und aus Äthanol umkristallisiert; Schmp. 228–229.5°. E. BÖRNSTEIN¹⁵⁾ gibt den Schmp. mit 228° an. Der Misch-Schmp. mit einem durch Benzoylierung von *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin mit Benzoylchlorid in Pyridin dargestellten Präparat war ohne Depression.

$C_{15}H_{16}N_2O$ (240.3) Ber. C 74.97 H 6.71 N 11.66 Gef. C 74.80 H 6.48 N 11.62

N-[*p*-Methoxy-phenyl]-*N*-benzoyl-hydroxylamin (*N*-*p*-Methoxy-phenyl-beñzhydroxamsäure): *p*-Nitrosoanisol wurde durch Zinkstaubreduktion von *p*-Nitroanisol zum Hydroxylamin und dessen Oxydation mit Eisen(III)-chlorid dargestellt¹⁶⁾. 2.2 g wurden mit 1.8 g Benzaldehyd und 1 g Aluminiumisopropylat in absol. Benzol gelöst und die Lösung fünf Tage unter mehrmaligem kurzem Erhitzen stehengelassen. Die Aufarbeitung führte zu 2.3 g Aluminiumsalz, das nach dem Umkristallisieren aus wäbr. Äthanol bei 157° schmolz.

$AlC_4_2H_{36}N_3O_9$ (753.7) Ber. N 5.58 Gef. N 5.38

Die daraus erhaltene freie Hydroxamsäure schmolz nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 90°.

$C_{14}H_{13}NO_3$ (243.2) Ber. C 69.12 H 5.39 N 5.76 Gef. C 69.29 H 5.51 N 5.62

Disproportionierung des Benzaldehyds

a) mit Zinkdiäthylat: Das bei Verwendung des Aluminiumalkoholats empfohlene Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff⁷⁾ erwies sich in diesem Falle als ungeeignet. Mehrere Versuche mit 7 g Benzaldehyd und 3 g Zinkdiäthylat in 40 ccm trockenem CCl_4 und unter Variation der Erhitzungszeiten führten nur zu geringen Spuren des Benzoesäure-benzylesters. Da hierbei ein starker Chlorgeruch auftrat, scheint das Lösungsmittel mit dem Zinkdiäthylat zu reagieren.

Bessere Ergebnisse zeigte $1\frac{1}{2}$ bis 2 stdg. Kochen von 10 g Benzaldehyd mit 3 g Zinkdiäthylat, wobei es für die Ausbeute unwesentlich war, ob das destillierte Äthylat oder das aus der ätherischen Lösung ausgefallene Rohprodukt verwendet wurde. Durch Fraktionieren des Reaktionsgemisches im Wasserstrahlvakuum erhielt man 4.3 g Benzoesäure-benzylester (43% d. Th.).

$C_{14}H_{12}O_2$ (212.2) Ber. C 79.22 H 5.70 Gef. C 79.50 N 5.60

b) mit Zinkdiisopropylat: 4 stdg. Kochen von 12 g Benzaldehyd mit 6 g Diisopropylat führt nach der Aufarbeitung zu einer deutlich geringeren Ausbeute an Benzoesäure-benzylester, nämlich nur zu rund 1.9 g (16% d. Th.). Ob im Gegensatz zum Aluminiumisopropylat das Zinkdiisopropylat geringer wirksam ist als das Diäthylat oder ob die geringere katalytische Wirkung darauf zurückzuführen ist, daß das eingesetzte Alkoholat teilweise hydrolysiert war, kann nicht entschieden werden.

¹⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 1874 [1902].

¹⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1479 [1896].

¹⁶⁾ A. RISING, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 43 [1904].