

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

Über die Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Metallhydriden

Von Otto Neunhoffer und Friedrich Nerdel

(Eingegangen am 17. September 1935)

Nach Chiozzas¹⁾ Angaben soll es gelingen, Benzoylchlorid mittels Kupferwasserstoff zu Benzaldehyd zu reduzieren nach dem Schema $C_6H_5COCl + CuH = C_6H_5CHO + CuCl$. Der Verfasser gibt nicht an, wie er das Reaktionsprodukt aufgearbeitet hat und wie er den Benzaldehyd identifiziert hat. Später untersuchte Wohl²⁾ die Einwirkung von Kupferwasserstoff auf Acetylchlorid und fand als Reaktionsprodukte neben unverändertem Acetylchlorid Essigsäureäthylester und eine geringe Menge Äthyliden-di-acetat, dessen Identität jedoch nicht ganz einwandfrei nachgewiesen wurde. Aus der Entstehung des Essigesters glaubte Wohl auf eine Reduktion des Acetylchlorids bis zum Äthylalkohol schließen zu können, der dann durch das noch vorhandene Acetylchlorid verestert wurde. Andererseits soll der primär entstandene Acetaldehyd mit der im Ausgangsmaterial vorhandenen Essigsäure und Acetylchlorid unter Bildung von Äthyliden-di-acetat reagieren, wobei der Kupferwasserstoff als säurebindendes Mittel dient.

Wir haben versucht, die Arbeit von Chiozza zu reproduzieren, jedoch gelang es nicht, im Reaktionsprodukt Benzaldehyd nachzuweisen, sondern es wurden neben unverändertem Benzoylchlorid Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid und wechselnde Mengen Benzoesäure-äthylester erhalten. Die Benzoesäure konnte durch Verseifung des Benzoylchlorids oder durch Oxy-

¹⁾ Compt. rend. 63, 632 (1852).

²⁾ Ber. 45, 322 (1912).

dation primär gebildeten Benzaldehyds entstanden sein. Selbst bei gut getrocknetem Kupferwasserstoff besteht die Möglichkeit der Verseifung des Säurechlorids durch Phosphorverbindungen, die jenem hartnäckig beigemischt sind. Trotz vielfacher Variation der Fällungsbedingungen und auch nach tagelangem Dialysieren gelang es nicht, den Kupferwasserstoff phosphorfrei zu erhalten.

Beim Arbeiten mit Kupferwasserstoff stellte es sich heraus, daß geringe Beimengungen von Eisensalzen und die Anwesenheit von Halogenionen die Fällung des Kupferwasserstoffs stören. Der frisch gefällte Kupferwasserstoff ist rotbraun bis schokoladenbraun. Dieser ist im Gegensatz zu den Angaben Wohls auch in ätherfeuchtem Zustand nicht ganz gefahrlos zu handhaben. Versucht man ihn durch Abpumpen des Äthers vollständig zu trocknen, so verpufft er fast regelmäßig. Gealterter Kupferwasserstoff ist tiefschwarz, lange Zeit unzersetzt haltbar und ziemlich gefahrlos zu handhaben; er hat einen durchschnittlichen Gehalt von 60% CuH.

Um eine Oxydation des eventuell gebildeten Benzaldehyds durch Luftsauerstoff auszuschließen, wurden sämtliche Operationen der Darstellung und weiteren Umsetzung des Kupferwasserstoffs in einer geschlossenen Apparatur in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Jedoch wurde auch auf diese Weise kein Benzaldehyd erhalten.

Die Bildung des Benzoesäureäthylesters muß bei der völligen Abwesenheit von Äthylalkohol auf eine Spaltung des als Lösungsmittel verwendeten Äthers zurückgeführt werden, wobei die Spaltung im Sinne Meerweins¹⁾ durch eine dem Kupferwasserstoff beigemischte Phosphorverbindung bewirkt werden konnte. Da die Ausbeute an Ester ohne ersichtliche Gründe zwischen kaum nachweisbaren Spuren und 70% des angewandten Chlorids schwankte, ließ sich die die Ätherspaltung bewirkende Substanz nicht identifizieren. Jedenfalls war Äther als Lösungsmittel ungeeignet und wurde in der Folgezeit durch Benzol oder Cyclohexan ersetzt, wobei niemals die Bildung eines Esters beobachtet wurde.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 134, 51 (1932).

Die Umsetzung zwischen Kupferwasserstoff und Säurechlorid ist von einer mehr oder weniger heftigen Wasserstoffentwicklung begleitet, ein Teil des Kupferwasserstoffs zerfällt also während des Versuchs. Die Menge des hierbei entbundenen Wasserstoffs wurde gemessen. Nach Ablauf der Reaktion wurde der restliche Kupferwasserstoff durch Zusatz von Salzsäure zerstört und der nun gebildete Wasserstoff ebenfalls gemessen. Die Summe der beiden Volumina entsprach in jedem Fall dem Gesamtwasserstoffgehalt des Kupferwasserstoffs, so daß zu irgendwelchen Reduktionen Wasserstoff nicht verbraucht sein konnte. Da der Kupferwasserstoff gegen Chlorionen sehr empfindlich ist, wurde das verwendete Benzoylchlorid kurz vor dem Gebrauch mit Calciumcarbonat geschüttelt. Um auch dann noch vorhandene Spuren von Chlorionen zu binden, und unter Umständen die Reaktion zu katalysieren, wurde eine Spur Pyridin zugesetzt. Gegen das so behandelte Benzoylchlorid ist der Kupferwasserstoff fast völlig beständig, und die gesamte Wasserstoffmenge wurde erst bei der Zersetzung mit Salzsäure entbunden.

Ebenso wie Kupferwasserstoff verhalten sich Calcium- und Lithiumhydrid gegen Säurechloride; sie sind sogar noch beständiger, so daß beim Zusammenbringen keine Reaktion eintritt. In der gleichen Weise wie Benzoylchlorid wurden Acetylchlorid, Adipinsäure-dichlorid und Zimtsäurechlorid untersucht. Das Ergebnis war das gleiche, Reduktion trat in keinem Fall ein.

Nach diesen Versuchen muß die von Chiozza angegebene Reduktion von Benzoylchlorid auf einem Irrtum beruhen. Die von Wohl beobachtete Bildung des Esters findet, da er zwar nicht in ätherischer Lösung, aber doch mit ätherfeuchtem Kupferwasserstoff gearbeitet hat, ihre Erklärung in der Aufspaltung des Äthers. Bei der Bildung von Äthyliden-diacetat muß es sich um eine Täuschung handeln.

Beschreibung der Versuche

Kupferwasserstoff

21 g unterphosphorige Säure wurden in 300 ccm Wasser gelöst und mit einer mit 20 ccm doppelnormaler Schwefelsäure

angesäuerten 65° warmen Lösung von 25 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser vermischt. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der ausgeschiedene Kupferwasserstoff filtriert und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Die Abscheidung ist bei diesen Bedingungen nicht quantitativ, jedoch wird ein verhältnismäßig hochprozentiges Produkt erhalten.

Umsetzung zwischen Kupferwasserstoff und Säurechlorid

Die Umsetzung wurde in einem Kolben vorgenommen, an den ein Hahn mit 10 mm weiter Bohrung angeschmolzen war, durch den ein Schiffchen mit Kupferwasserstoff eingeführt werden konnte. Weiter war eine starkwandige Capillare angeschmolzen, die mit einer Hempelschen Pipette verbunden war. Außerdem war ein Tropftrichter zum Einbringen der Lösungen vorhanden.