

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität
in Prag

Über die Reduktion von Säure-chloriden und -anhydriden mittels Chromo-hydroxyd

Von **Roderich Graf**

(Eingegangen am 31. August 1936)

Vor zwei Jahren fanden J. v. Braun und W. Rudolph¹⁾ im Chromochlorid ein geeignetes Reagens, um Aryl-imid-chloride zu den entsprechenden Schiffschen Basen zu reduzieren und so in verhältnismäßig einfacher Weise insbesondere zu 1,2-ungesättigten Aldehyden zu gelangen. Die den Imidchloriden formal ähnlich konstituierten Säurechloride, wie Benzoylchlorid und Hydrozimtsäurechlorid blieben indessen unter den angewandten Versuchsbedingungen unangegriffen, oder wurden verseift.

Im Anschluß an die Ausarbeitung einer neuen Methode zur Hydrierung von Nitrilen²⁾ untersuchte ich das Verhalten einiger Säure-chloride und -anhydride bei der Einwirkung von Chromacetat und Lauge, wobei ich zu Resultaten gelangte, die wegen ihrer Beziehung zu den Versuchsergebnissen der oben genannten Autoren von Interesse erscheinen. Es zeigte sich nämlich, daß sowohl Benzoylchlorid als auch Benzoessäure-anhydrid in wäßriger Suspension durch Chromohydroxyd, das bei dieser Arbeitsweise das eigentliche reduzierende Agens darstellt, zu Benzylalkohol reduziert werden. Allerdings betrug die Ausbeute im günstigsten Falle nur etwa 30% d.Th. Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials wurde verseift oder diente dazu, den gebildeten Benzylalkohol in den Benzoessäureester über-

¹⁾ Ber. **67**, 269 (1934).

²⁾ R. Graf, dies. Journ. (2) **140**, 39 (1934); **146**, 88 (1936).

zuführen, der bei der nachfolgenden alkalischen Wasserdampfdestillation wieder verseift wurde. Benzaldehyd ließ sich nicht nachweisen und hätte unter den angewandten Bedingungen wohl auch eine Umwandlung im Sinne der Reaktion von Cannizaro erfahren.

Essigsäureanhydrid ergab nur Spuren von Äthylalkohol (Jodoformreaktion). — 2,6-Dichlor-isonicotinsäurechlorid ließ sich, wenn auch nur mit sehr schlechter Ausbeute, in das bereits beschriebene 2,6-Dichlor-4-pyridyl-carbinol¹⁾ überführen.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Max Tatzel)

Benzyl-alkohol

1. Aus Benzoylchlorid: 14 g Benzoylchlorid und 120 g 50%ige Kalilauge wurden gleichzeitig zu einer wäßrigen, eiskühlten Aufschlammung von Chromoacetat (entsprechend 75 g Kaliumbichromat) im Laufe von 2 Stunden unter Rühren und Durchleiten eines Wasserstoffstromes zutropfen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zusatz von festem Ätzkali mit Wasserdampf destilliert, die Destillate mit Kochsalz gesättigt und wiederholt ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge hinterließen nach dem Trocknen über Pottasche und Abdestillieren des Lösungsmittels einen gelblichen, öligen Rückstand, dessen Hauptmenge bei 93° (10 mm Hg) als farbloses, in Wasser etwas lösliches Öl übergang. Das Destillat zeigte keine Aldehydreaktionen und wurde durch Überführung in das p-Nitrobenzoyl-derivat²⁾ als Benzylalkohol identifiziert. Ausbeute etwa 3 g.

2 g Substanz, 3 g p-Nitrobenzoylchlorid auf 100° bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung erhitzt, das Reaktionsprodukt wiederholt mit Sodalösung durchgerieben und abgesaugt, bis eine Filtratprobe auf Zusatz von Säure keine p-Nitrobenzoesäure mehr ausschied. Durch 2maliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhielt man glänzende, kleine Blättchen vom Schmp. 83°. Leicht

¹⁾ R. Graf, dies. Journ. (2) 134, 177 (1932); Wibaut u. Overhoff, Rec. trav. chim. Pays-Bas 52, 55 (1933).

²⁾ Kothe, Ann. d. Chem. 266, 313 (1891).

löslich in heißem, weniger leicht in kaltem Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser.

0,1083 g Subst.: 5,34 ccm N (23°, 734 mm).

$C_{14}H_{11}O_4N$ Ber. N 5,44 Gef. N 5,49.

Als Destillationsrückstand hinterblieb meist etwas Benzoesäure-benzyl-ester.

2. Aus Benzoesäureanhydrid: 15 g Benzoesäureanhydrid, Chromoacetat entsprechend 75 g Kaliumbichromat, 120 g 50%ige Kalilauge. Aufarbeitung und Identifizierung wie oben, nur wurde das Reaktionsgemisch, um das Benzoesäureanhydrid geschmolzen zu erhalten, während der Reduktionsdauer auf 40° bis 50° gehalten. Ausbeute: 3,5 g Benzylalkohol.