

Mitteilungen aus den Chemischen Instituten der Universitäten Marburg  
und Königsberg

## Über die reduzierende Wirkung der Metallalkoholate, II

Von **Hans Meerwein**

Mitbearbeitet von **B. v. Bock, Br. Kirschnick, W. Lenz** und **A. Migge**<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 12. Oktober 1936)

Vor längerer Zeit haben H. Meerwein und R. Schmidt<sup>2)</sup> eine Methode zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen beschrieben, die darin besteht, daß man auf die Lösungen dieser Verbindungen in primären Alkoholen Aluminiumalkoholate oder Magnesium-halogenalkoholate bei Zimmertemperatur oder in der Siedehitze einwirken läßt.

Die Reaktion besteht in ihrem Endeffekt in einem Austausch der Carbonyl- und Alkoholgruppen der beiden miteinander reagierenden Komponenten; z. B.:



Die Reaktion ist naturgemäß umkehrbar, indem sich die entstehenden Aldehyde bzw. Ketone mit dem Alkoholaten der neu gebildeten Alkohole in ganz analoger Weise umsetzen. Das sich einstellende Gleichgewicht kann durch Entfernung der einen Komponente durch Abdestillieren oder bei den Aldehyden auch durch Überführung derselben in Säureester, mehr oder weniger vollständig nach der einen oder anderen Seite verschoben werden.

Dieses Reduktionsverfahren ist unabhängig von uns, wenn auch zeitlich erheblich später, von W. Ponndorf<sup>3)</sup> und M. A.

<sup>1)</sup> Vgl. deren Dissertationen, Königsberg 1926 und 1927.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. **444**, 221 (1925).

<sup>3)</sup> Ztschr. angew. Chemie **39**, 138 (1926).

Verley<sup>1)</sup> aufgefunden worden<sup>2)</sup>. Die Arbeiten der genannten Autoren bringen insofern eine Ergänzung und Erweiterung der von uns beschriebenen Methode, als sie auch die Verwendbarkeit der sekundären Alkohole erweisen, Versuche, die wir, da sie nichts prinzipiell Neues bieten, seinerzeit zurückgestellt hatten. Insbesondere hat sich gezeigt, daß bei der Reduktion der Ketone und einzelner schwer reduzierbarer Aldehyde mit den Alkoholaten sekundärer Alkohole bessere Ergebnisse erzielt werden, als mit den von uns seinerzeit ausschließlich verwendeten primären Alkoholen.

Das elegante Reduktionsverfahren hat sich auch weiterhin in zahlreichen Fällen vortrefflich bewährt. Insbesondere haben wir es zur Darstellung von solchen, uns interessierenden Alkoholen herangezogen, die bisher auf anderem Wege nicht, oder nur schwierig zugänglich waren. So gelingt ohne Schwierigkeit und mit meist recht befriedigenden Ausbeuten die Darstellung der folgenden bisher unbekanntenen Alkohole aus den entsprechenden Aldehyden und Ketonen: o-, m-, und p-Nitro-zimtalkohol<sup>3)</sup>,  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Bromzimtalkohol,  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brom-crotonalkohol, sym- und asym-Tetrachlor-isopropylalkohol. In allen Fällen bleibt die Äthylendoppelbindung vollständig unangegriffen. Insbesondere haben wir bei der häufig und in großem Maßstabe ausgeführten Reduktion des Crotonaldehyds mit Aluminiumalkoholaten und Magnesium-halogenalkoholaten niemals die Entstehung von n-Butylalkohol feststellen können. Die gegenteilige Beobachtung von Young, Prater und Winstein<sup>4)</sup> vermögen wir nicht zu bestätigen.

Die Phenolaldehyde, die infolge ihrer stark sauren Natur die Metallalkoholate zersetzen und damit deren Reduktionswirkung verhindern, lassen sich in Form ihrer Methoxymethyl-

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 37, 537, 871 (1925); 41, 788 (1927).

<sup>2)</sup> Die dadurch entstandenen Prioritätsstreitigkeiten dürften durch die inzwischen erfolgte Veröffentlichung unserer Patentschriften (D. R. P. 432 850 und 437 160), erledigt sein, aus denen hervorgeht, daß unsere ausführlichen und alles Wesentliche bereits enthaltenden Patentanmeldungen (vom 13. 6. 24)  $\frac{1}{2}$  Jahr vor der Ponnorfischen Anmeldung (vom 4. 12. 24) und etwa  $\frac{3}{4}$  Jahr vor der ersten Verleyschen Veröffentlichung (eingegangen am 15. 3. 25) eingereicht worden sind.

<sup>3)</sup> Vgl. die Dissertation von A. Ogait, Königsberg 1928.

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4908 (1933).

verbindungen ebenfalls ohne Schwierigkeit reduzieren. Auffallend schwer erfolgt die Reduktion des p-Dimethylamidobenzaldehyds. Eine Erklärung dafür erblicken wir in der Beobachtung, daß sich die Aluminiumalkoholate mit Ammoniak zu allerdings nur bei tiefen Temperaturen beständigen Molekülverbindungen der Zusammensetzung  $\text{Al}(\text{OR})_3, 6 \text{NH}_3$ , vereinigen<sup>1)</sup>. Man wird daher annehmen dürfen, daß auch die Dimethylamidogruppe die Aluminiumalkoholate komplex bindet und so deren reduzierende Wirkung verhindert bzw. abschwächt. Auch die Reduktion einiger aliphatischer Oxaldehyde erfolgt überraschend schwer. So lieferte das Aldol beim Behandeln mit Aluminiumäthylat in der Kälte nach 4 1/2-monatiger Reaktionsdauer das  $\beta$ -Butylenglykol nur in einer Ausbeute von 30%. Demgegenüber wird das Hydroxycitronellal  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ , wiederum recht glatt durch Aluminiumäthylat reduziert (Ausbeute 78%). Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man dieses unterschiedliche Verhalten der Oxaldehyde mit ihrer verschiedenen Neigung zur Bildung cyclischer Halbacetale<sup>2)</sup> in Zusammenhang bringt.

Während bei allen übrigen bisher untersuchten Aldehyden und Ketonen die Reduktion bei den entsprechenden Alkoholen stehen bleibt, geht sie beim Benzophenon und dessen Derivaten teilweise über diese Stufe hinaus bis zum Kohlenwasserstoff. So erhielten wir bei der Reduktion des Benzophenons mit Aluminiumäthylat in Xylollösung etwa 7% Diphenylmethan. Auch Benzhydrol, nicht aber Benzhydryläther, der als Zwischenprodukt in Frage kam, wird unter den gleichen Bedingungen zu Diphenylmethan reduziert (Ausbeute 27,6%). Als Oxydationsäquivalent erhält man bei diesen Reduktionen neben minimalen Mengen Acetaldehyd vorwiegend Essigsäure. Daraus geht hervor, daß diese Reduktionen von den normalen Aldehyd- und Ketonreduktionen mit Aluminiumalkoholaten vollständig verschieden sind. Sie scheinen vielmehr ein Gegenstück zu sein zu den von Diels und Rhodius<sup>3)</sup> beobachteten Reduktionen mit Natriumamylat, wobei als Oxydationsäquivalent gleichfalls die zugehörige Säure, nämlich Isovaleriansäure, erhalten wird.

<sup>1)</sup> Vgl. die Dissertation von B. Rank, Marburg 1932, S. 19.

<sup>2)</sup> Helferich u. Fries, Ber. 58, 1246 (1925).

<sup>3)</sup> Ber. 42, 1072 (1909).

Auf eine eingehende Wiedergabe der einzelnen Reduktionsversuche, die sich nur durch die Leichtigkeit und Geschwindigkeit der eintretenden Reduktion unterscheiden, glauben wir verzichten zu können und geben nur am Schluß der Arbeit eine Zusammenstellung der Eigenschaften der neu dargestellten Alkohole.

Dagegen dürften die von uns ausgeführten vergleichenden Versuche über die reduzierende Wirkung der verschiedenen Metallalkoholate von allgemeinerem Interesse sein. Die Versuche wurden in der in der ersten Abhandlung beschriebenen Weise unter Durchleiten von Stickstoff und Abdestillieren des entstehenden Acetaldehyds und Essigesters durchgeführt. Angewandt wurden je 50 g Benzaldehyd, 125 ccm Äthylalkohol und die 2,5 g Aluminium äquivalente Menge des betreffenden Metallalkoholats. In einzelnen Fällen mußte der Ansatz aus Materialmangel etwas kleiner gewählt werden. Auf eine genaue Wiedergabe der Aufarbeitung und der quantitativen Ermittlung der Zusammensetzung der teilweise recht komplizierten Reaktionsgemische verzichten wir. Sie erfolgte teils durch sorgfältige fraktionierte Destillation, teils mit Hilfe bekannter analytischer Bestimmungsmethoden (Verseifungszahl, Bromtitration usw.).

Vergleichende Versuche  
über die reduzierende Wirkung der Metallalkoholate

Reaktionsprodukte	Ausbeute in % bei Verwendung der Äthylate des								
	Al	Zr	Sn <sup>IV</sup>	Sn <sup>II</sup>	Sb <sup>V</sup>	Sb <sup>III</sup>	Te	Ti	Fe <sup>III</sup>
Acetaldehyd <sup>1)</sup> . . . .	33,5	45,4	27,4	0	22,3	?	?	22,4	30,6
Essigester . . . . .	32,0	3,8	0,5	0	0	0	0	2,1	3,0
Benzylalkohol . . . .	89	70,2	73,5	0	7,8	24,0	12,0	42,5	5,3
Benzaldehyd (zurückgewonnen) .	0	1,6	2,0	0	32,0	71,5	83,0	6,0	48,0
Äthylbenzoat . . . .	5,9	2,5	1,3	0	0,7	0,8	1,4	4,4	1,8
Zimtalkohol <sup>2)</sup> . . . .	0	11,8	7,1	0	0	0	0	7,1	1,9
Benzylbenzoat . . . .	0	2,0	1,6	0	1,4	0,5	0	5,0	11,4
Dibenzyläther . . . .	0	0	?	0	33,0	0	0	13,9	6,5
Zimtsäureäthylester .	0	0	0	0	1,1	0	0	4,6	3,8
Benzaldehyd-dibenzyl- acetal . . . . .	0	0	10,1	0	20,4	0	0	0	8,1
Versuchsdauer in Stdn.	5	7	15	19	50	25	15	28	10

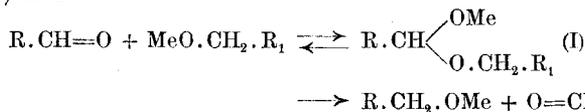
<sup>1)</sup> Der Acetaldehyd entstammt z. T. der pyrogenen Zersetzung der Metallalkoholate und ist demgemäß kein Maß für eingetretene Reduktion (vgl. die vorangehende Abhandlung).

<sup>2)</sup> Zu dessen Entstehung vgl. Ann. Chem. 445, 228.

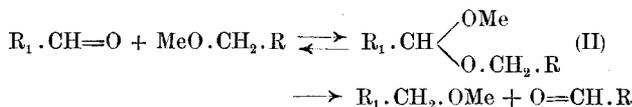
Wie man sieht, übertreffen die Aluminiumalkoholate die Alkoholate aller übrigen Metalle in bezug auf ihre reduzierende Wirkung. Nur die Zirkon- und Zinn-4-alkoholate können noch einigermaßen mit ihnen konkurrieren. Die Borsäureester, Arsenigsäureester, Phosphorigsäureester und Kieselsäureester besitzen keinerlei reduzierende Eigenschaften.

Etwas eingehender müssen wir uns nochmals mit dem Mechanismus der Reduktionen beschäftigen, da wir auf Grund neuerer Beobachtungen zu einer andersartigen und, wie wir glauben, richtigeren Auffassung von dem Wesen der reduzierenden Eigenschaften der Metallalkoholate gelangt sind.

Wir hatten in unserer ersten Abhandlung angenommen, daß sich die Metallalkoholate in erster Phase an die CO-Gruppe der zu reduzierenden Aldehyde oder Ketone unter Bildung von Metallverbindungen der Aldehyd- bzw. Ketonalkoholate addieren, die dann in zweiter Phase in anderer Richtung zerfallen, z. B.:



Indem das neu gebildete Alkoholat mit dem entstandenen Aldehyd (bzw. Keton) in gleicher Weise reagiert, ergibt sich in einfacher Weise die beobachtete Umkehrbarkeit der Reaktion:



Die von Verley eingehend entwickelte Auffassung vom Mechanismus der Reduktionen mit Metallalkoholaten weicht von der von uns vertretenen nur insofern ab, als er eine direkte Umlagerung der Aldehyd- bzw. Ketonalkoholate I und II ineinander unter Verschiebung der Gruppe OMe annimmt:



Die gleiche Erklärung ist von Dworzak<sup>1)</sup> und mit einer

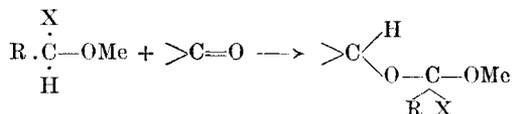
<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 47, 11 (1926).

geringfügigen Modifikation auch von Meisenheimer<sup>1)</sup> gegeben worden<sup>2)</sup>.

Zu den von uns in unserer ersten Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen, welche auf die primäre Bildung von Aldehyd- oder Keton-alkoholaten schließen lassen, fügt Verley einige weitere hinzu, welche aber letzten Endes nichts weiter beweisen, als die bereits seit langem bekannte Tatsache<sup>3)</sup>, daß sich die Aldehyde und Ketone mit Alkoholen zu Halbacetalen vereinigen, nicht aber, daß diese Verbindungen für den Ablauf der beobachteten Reduktionen von wesentlicher Bedeutung sind.

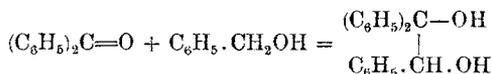
<sup>1)</sup> Ann. Chem. **446**, 79 (1926).

<sup>2)</sup> Die Ponnendorfsche Annahme [Ztschr. angew. Chem. **39**, 142 (1926)] einer Alkoholataddition an die Carbonylgruppe unter Spaltung der CH-Bindung in folgendem Sinne

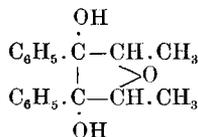


erscheint uns recht unwahrscheinlich. Die schwächste, d. h. polarste Bindung in den Metallalkoholaten ist doch zweifellos diejenige zwischen dem Sauerstoff- und Metallatom. Man wird daher annehmen dürfen, daß bei Additionsreaktionen das Alkoholatmolekül an dieser Stelle aufgespalten wird.

Außerdem zeigen die bekannten, bei der Belichtung alkoholischer Ketonlösungen eintretenden Kondensationen, daß, wenn wie in diesen Fällen, eine Spaltung des Alkoholmoleküls an der CH-Bindung eintritt, die Anlagerung der Spaltstücke an die Carbonylgruppe in dem Sinne erfolgt, daß das Wasserstoffatom an den Sauerstoff, der kohlenstoffhaltige Rest an das Carbonylkohlenstoffatom tritt, z. B.:



Eine ähnliche Reaktion beobachteten wir bei der Einwirkung von Aluminiumäthylat auf Benzil in siedendem Xylol, bei der neben Hydro- und Isohydrobenzoin die Verbindung



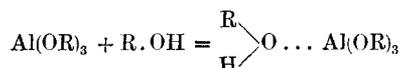
entsteht.

<sup>3)</sup> H. Meerwein, Ber. **53**, 1830 (1920).

An unserer eigenen, ebenso wie an der Verleyschen Interpretation der durch Metallalkoholate bewirkten Reduktionen scheint uns ganz besonders der Umstand unbefriedigend zu sein, daß sie keine ausreichende Erklärung gibt für die entscheidende Rolle, die die katalytisch wirkenden Metallalkoholate bei diesen Reduktionen spielen und worauf letzten Endes ihre reduzierende Wirkung zurückzuführen ist.

Nachdem wir uns lange Zeit vergeblich bemüht hatten, wohldefinierte Zwischenprodukte zu fassen, oder aus den zahlreich auftretenden Nebenprodukten der Reduktionen nähere Anhaltspunkte für den Ablauf der Reaktion zu gewinnen, waren es schließlich zwei Beobachtungen, die uns wie wir glauben, auf den richtigen Weg gewiesen haben.

Die erste Beobachtung war die kürzlich eingehend beschriebene Fähigkeit zahlreicher Metallalkoholate und zwar gerade derjenigen, welche eine mehr oder weniger starke reduzierende Wirkung auf die Aldehyde und Ketone ausüben, sich mit Alkoholen unter Bildung von sogenannten Alkoxosäuren zu vereinigen<sup>1)</sup>, z. B.:



Auch W. Tschelinzeff<sup>2)</sup> hat mit Hilfe der thermischen Analyse in zahlreichen Fällen die Existenz von Molekülverbindungen der Magnesium-jodalkoholate mit Alkoholen, Ketonen und Säureestern bewiesen. Von Tolstopjatow und Swerdlowa<sup>3)</sup> werden Ätherate der Magnesium-jodalkoholate beschrieben. Uns selbst gelang die Darstellung einer Verbindung aus Chloral und Antimonigsäure-äthylester, die auf Grund ihrer Eigenschaften als Anlagerungsverbindung von folgender Formel



aufzufassen ist.

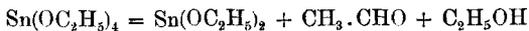
Die Metallalkoholate haben also die Fähigkeit, sich koordinativ an das Sauerstoffatom an deren Verbindungen zu addieren.

<sup>1)</sup> H. Meerwein u. Th. Bersin, Ann. Chem. 476, 113 (1929).

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France (4) 35, 741 (1924).

<sup>3)</sup> Chem. Zentralbl. 1933, I, 2236; 1936, II, 2892.

Die zweite für das Verständnis der reduzierenden Wirkung der Metallalkoholate besonders wichtige Beobachtung war die in der vorangehenden Abhandlung beschriebene Eigenschaft vieler Metallalkoholate und Orthosäureester beim Erhitzen für sich z. T. auch bereits beim Kochen ihrer alkoholischen Lösungen unter Abspaltung von Aldehyd und Alkohol zerfallen, z. B.:



Wie gezeigt wurde, zerfallen nur diejenigen Metallalkoholate und Orthosäureester in der angegebenen Weise, bei denen eine Reduktion des Zentralatoms möglich ist, dagegen bleiben die Alkoholate des Aluminiums, Magnesiums, Zinks, des zweiwertigen Zinns und des dreiwertigen Antimons unverändert.

Auf Grund dieser Beobachtungen nehmen wir an, daß die erste Phase der Reduktion der Aldehyde und Ketone mit Hilfe von Metallalkoholaten in der Bildung von Molekülverbindungen der beiden miteinander reagierenden Komponenten besteht, indem sich das Metallatom des Alkoholats durch Nebervalenz an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe addiert, z. B.:



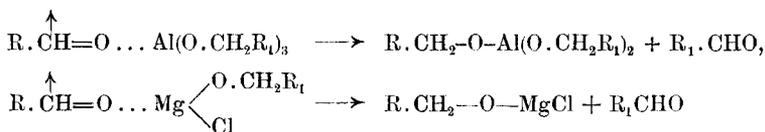
Eine Stütze für diese Auffassung erblicken wir unter anderem auch in dem Auftreten der tiefroten Färbung, die man beim Vermischen von Magnesiumchloräthylatlösungen mit Zimtaldehyd beobachtet<sup>1)</sup>. Wir fanden ferner, daß die reduzierende Wirkung der Aluminiumalkoholate durch Komplexbildung mit anderen Substanzen mehr oder weniger vollständig aufgehoben wird. So besitzen die Alkali-aluminiumalkoholate keinerlei reduzierende Eigenschaften, die Magnesium-aluminiumalkoholate, die in alkoholischer Lösung teilweise dissoziiert sind, reduzieren erheblich langsamer, als die Aluminiumalkoholate.

Entsprechend dem von Pfeiffer<sup>2)</sup> zur Erklärung der Halochromieerscheinungen vorgeschlagenem Schema kann man an-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen intensiven Färbungen, die man bei der Einwirkung von Metallalkylen auf gewisse Aldehyde und Ketone beobachtet.

<sup>2)</sup> Organische Molekülverbindungen 2. Aufl. S. 85.

nehmen, daß durch die Nebenvalenzbildung des Alkoholats an das Sauerstoffatom, Valenzkräfte an dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe auftreten (durch den Pfeil angedeutet), welche den weiteren Zerfall der Molekülverbindung verursachen. Derselbe besteht in der Wanderung eines Wasserstoffatoms an dieses Kohlenstoffatom unter gleichzeitiger Abspaltung des dem angewandten Alkoholat entsprechenden Aldehyds oder Ketons, wie es durch das folgende allgemeine Schema ausgedrückt werden kann:



Diese Spaltung entspricht weitgehend dem in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen thermischen Zerfall einiger Metallalkoholate. Während aber die Aluminium- und Magnesiumalkoholate als solche diesem Zerfall nicht unterliegen, weil bei ihnen ein Übergang in eine niedrigere Oxydationsstufe nicht möglich ist, tritt dieser Zerfall bei den Molekülverbindungen dieser Alkoholate ein. Hierbei geht das koordinativ vierwertige Aluminium in das valenzmäßig dreiwertige Aluminium, das koordinativ dreiwertige Magnesium in das valenzmäßig zweiwertige Magnesium über. Diese Auffassung erklärt auch die von Ponndorf und Verley gemachte Feststellung, daß die Leichtigkeit der Reduktion abhängig ist von der Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in dem angewandten Alkoholat. Die Alkoholate sekundärer Alkohole wirken energischer reduzierend, als diejenigen primärer Alkohole und unter den letzteren zeichnen sich die Alkoholate des Benzylalkohols, in dem bekanntlich die Wasserstoffatome unter dem Einfluß der Phenylgruppe gelockert sind, durch besonders starke Reduktionswirkung aus.

Bei denjenigen Alkoholaten, welche wie die Zinn-4-alkoholate, die Eisen-3-alkoholate und Antimon-5-alkoholate schon als solche mehr oder weniger leicht einer thermischen Spaltung unterliegen, wird der Katalysator im Verlaufe der Reaktion verbraucht, da die Alkoholate der niederen Operationsstufe nicht mehr zur Abspaltung von Aldehyd befähigt sind. Die

Reduktion kommt daher in diesen Fällen bald zum Stillstand. Nur die Zirkonalkoholate, bei denen eine Selbstreduktion nicht möglich ist, wirken, wie aus der Tabelle S. 214 hervorgeht, fast so gut reduzierend, wie die Aluminiumalkoholate.

Es ist selbstverständlich, daß die bei der Reduktion entstehenden Aldehyde und Ketone mit den neugebildeten Alkoholen gleichfalls zu analog gebauten Molekülverbindungen zusammentreten. Der eigentliche Reduktionsvorgang besteht also letzten Endes in dem Übergang zweier Molekülverbindungen ineinander unter gleichzeitiger Verschiebung eines Wasserstoffatoms:



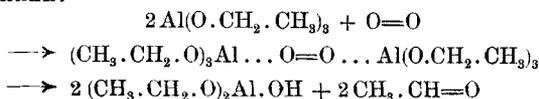
Eine ähnliche Ansicht von der reduzierenden Wirkung der Magnesiumhalogenalkoholate ist vor einiger Zeit von Terentiew<sup>1)</sup> entwickelt worden.

Eine hübsche Bestätigung der entwickelten Auffassung fanden wir in folgender Beobachtung. Wir fanden nämlich, daß das in Alkohol nahezu unlösliche  $\beta$ -Aluminiumäthylat beim längeren Kochen mit Alkohol am Rückflußkühler schließlich doch in Lösung geht<sup>2)</sup>. Es zeigte sich, daß das Aluminiumäthylat hierbei eine Veränderung erfährt, indem aus der alkoholischen Lösung nicht mehr das Aluminiumäthylat, sondern das Aluminium-hydroxoäthylat von folgender Formel  $Al(OH)(OC_2H_5)_2$  auskristallisiert. Wie wir feststellten, wird diese Umwandlung durch den beim Kochen eindringenden Luft-sauerstoff bewirkt. In einer Stickstoffatmosphäre geht das  $\beta$ -Aluminiumäthylat auch beim stundenlangen Kochen mit Alkohol nicht in Lösung. Es handelt sich also bei dem Übergang des Aluminium-äthylats in das Hydroxoäthylat um einen Autoxydationsvorgang. Hierbei entsteht gleichzeitig Acetaldehyd, der jedoch unter dem Einfluß des Aluminiumäthylats sofort weiter in Essigester verwandelt wird, den wir in einer Ausbeute von 16% der theoretisch berechneten Menge nachweisen konnten. Die Bildung des Aluminium-hydroxoäthylats stellt danach gewissermaßen eine Reduktion des molekularen Sauerstoffs dar, die in bezug auf ihren Mechanismus

<sup>1)</sup> Ztschr. anorg. Chem. 159, 227 (1926).

<sup>2)</sup> Vgl. H. Meerwein u. Th. Bersin, Ann. Chem. 476, 132 (1929).

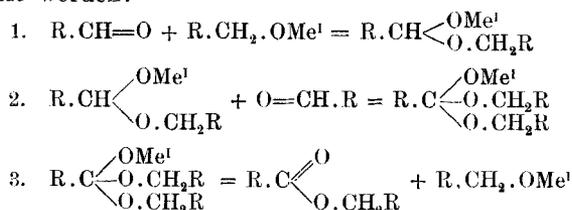
den Aldehyd- und Ketonreduktionen an die Seite gestellt werden kann:



Bei der Einwirkung der Metallalkoholate auf die Aldehyde tritt neben der Reduktion in mehr oder weniger großem Umfange eine Kondensation zweier Aldehydmoleküle zum Säureester ein, eine Reaktion, die von Claisen<sup>1)</sup> und Tischtschenko<sup>2)</sup> eingehend untersucht worden ist, und sich rein schematisch nach folgender Reaktionsgleichung abspielt:



In bezug auf den Reaktionsmechanismus dieser, der Cannizzaroschen Reaktion nahestehenden Esterbildung, ist von Claisen die durch das folgende Schema wiedergegebene Vorstellung entwickelt worden:



Die Claisensche Auffassung ist später von Verley<sup>3)</sup> und Dworzak<sup>4)</sup> in bezug auf die zweite Phase der Reaktion etwas modifiziert worden. Dagegen stimmen alle Bearbeiter dieser Reaktion in der Annahme überein, daß sich die Metallalkoholate in erster Phase an die Carbonylgruppe des Aldehyds unter Aufrichtung der CO-Doppelbindung und Bildung einer normalen Valenzverbindung addieren, wobei selbstverständlich das primäre Auftreten von Molekülverbindungen nicht ausgeschlossen, ja sogar wahrscheinlich ist.

Hiernach besteht der prinzipielle Unterschied zwischen den Reduktionen mit Metallalkoholaten und der Esterbildung aus Aldehyden darin, daß im ersten Falle die Molekülverbindung

<sup>1)</sup> Ber. **20**, 646 (1887).

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1309, 1552.

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 795 (1927).

<sup>4)</sup> Monatsh. Chem. **47**, 13 (1926).

sofort weiter zerfällt, während sich dieselbe im zweiten Falle unter Wanderung der  $\text{OCH}_2\text{R}$ -Gruppe und Aufrichtung der  $\text{CO}$ -Doppelbindung in eine normale Valenzverbindung umwandelt.

Auf Grund dieser Vorstellung von dem Mechanismus der beiden miteinander konkurrierenden Reaktionen wird man bestimmte Voraussagen machen können, welche der Metallalkoholate vorwiegend die Esterbildung bewirken werden und welche hauptsächlich reduzierend wirken.

Die Bildung der Metallsalze der Aldehydalkoholate, wie sie bei der Esterbildung eintritt, erfordert die Trennung des Metallalkoholats in die Ionen  $\text{Me}^+$  und  $\text{OR}^-$ . Es werden danach die heteropolar bzw. stark polar gebauten Metallalkoholate der elektropositiven Metalle in erster Linie die Esterbildung bewirken. Mit abnehmendem elektropositivem Charakter des Metallatoms und zunehmendem homöopolaren Bau der Alkoholate tritt die Esterbildung zugunsten der Reduktionswirkung zurück, wie es z. B. bei den Alkoholaten des Aluminiums, Zinns(4) und Zirkons der Fall ist.

In den ausgesprochen homöopolar gebauten Orthosäureestern des Bors, Siliciums, Arsens und Phosphors ist die Alkoxygruppe zu fest an das Zentralatom gebunden, als daß sie leicht abgelöst werden könnte; diese Verbindungen wirken daher weder reduzierend, noch bewirken sie die Esterbildung.

Die von uns in dieser Richtung angestellten Versuche bestätigen vollkommen diese Voraussagen. Wir reduzierten Anisaldehyd in benzylalkoholischer Lösung unter Verwendung der Benzylate des Aluminiums, Magnesiums, Zinks und Calciums. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß das Reaktionsgemisch im Vakuum zum Sieden erhitzt wurde, so daß der entstehende Benzaldehyd ständig abdestillieren konnte. Als Katalysatoren wurden äquivalente Mengen der Metalle in Form ihrer Alkoholate angewandt; Bezugsmenge 5 g Aluminium auf 100 g Anisaldehyd. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Wie man sieht, reduzieren Aluminium- und Magnesiumbenzylat annähernd gleich gut; das Magnesiumbenzylat begünstigt

	Benzylat des			
	Al	Mg	Zn	Ca
Versuchsdauer in Stunden . . . . .	2	2	8	8
Proz. Anisalkohol . . . . .	82,5	79,5	79,2	49
Proz. Ester (Anissäure-benzylester) <sup>1)</sup> . . . . .	1,2	5,6	5,6	33
Proz. Anisaldehyd (zurückgewonnen) . . . . .	0	1	1,3	14,2
Proz. Benzaldehyd . . . . .	100	100	98,1	1,6

etwas stärker die Esterbildung<sup>2)</sup>. Beim Zinkbenzylat ist die reduzierende Wirkung etwas geringer (längere Versuchsdauer); dagegen tritt beim Calciumbenzylat die reduzierende Wirkung stark zurück zu Gunsten der Esterbildung<sup>3)</sup>.

Die experimentellen Einzelheiten der vorstehend beschriebenen Untersuchungen sind aus den Dissertationen der Herren B. v. Bock, Br. Kirschnick, W. Lenz und A. Migge (Königsberg 1926 und 1927) zu entnehmen.

## Versuchsteil

### Bemerkungen zur Darstellung des Crotonalkohols

In unserer ersten Mitteilung hatten wir angegeben, daß sich Crotonaldehyd mit Hilfe von Magnesiumchloräthylat in einer Ausbeute von 60% zu Crotonalkohol reduzieren lasse. Inzwischen ist der Versuch von Young, Hartung und Crossley<sup>4)</sup>, sowie von Kuhn und Grundmann<sup>5)</sup> wiederholt worden, ohne daß es den genannten Forschern gelang, die von uns angegebenen Ausbeuten auch nur annähernd zu erzielen, (Aus-

<sup>1)</sup> Der Ester ist nicht ganz einheitlich. Neben obigem Ester enthält er sicher etwas Benzylbenzoat.

<sup>2)</sup> Bei einem mit dem komplexen Magnesium-aluminium-äthylat  $[Al(OC_2H_5)_4]_2 Mg$  durchgeführten Reduktionsversuch des Benzaldehyds trat die die Esterbildung begünstigende Wirkung der Magnesiumalkoholate noch stärker in Erscheinung. Es wurden bei einem in der Kälte durchgeführten Reduktionsversuch 17,7% Benzoesäureäthylester und 15% Benzylbenzoat erhalten, während bei Verwendung von Aluminiumäthylat allein die gesamte Estermenge nur 4—5% betrug.

<sup>3)</sup> Der größte Teil des erhaltenen Anisalkohols ist sicherlich nicht durch direkte Reduktion, sondern durch Umesterung des Benzoesäure- bzw. Anissäure-anisylesters mit Benzylalkohol entstanden.

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 58, 100 (1936).

<sup>5)</sup> Ber. 69, 227 (1936).

beuten 10—20%). Dies ist erklärlich, da die Reduktion des gegen Alkali sehr empfindlichen Crotonaldehyds die Einhaltung ganz besonderer experimenteller Bedingungen erfordert, die wir seinerzeit nicht mitgeteilt haben. Um eine Verharzung des Aldehyds zu vermeiden, muß die Konzentration des Magnesiumchloräthylats viel geringer sein, als wir sie bei der Reduktion anderer Aldehyde verwandt haben. Um zu vermeiden, daß das Magnesiumchloräthylat im Verlaufe der Reduktion etwa durch entstehendes Wasser verschwindet, führten wir den Versuch in Gegenwart von überschüssigem Magnesiumäthylat als Bodenkörper durch. Das bei der Zersetzung des Magnesiumchloräthylats entstehende Magnesiumchlorid setzt sich mit dem in Alkohol unlöslichen und daher nicht reduzierend wirkenden Magnesiumäthylat unter Rückbildung des leicht löslichen Magnesiumchloräthylats um, so daß dessen Konzentration während der ganzen Versuchsdauer konstant bleibt. Der Versuch wurde im einzelnen folgendermaßen ausgeführt:

15 g Magnesiumspäne werden in einem 6 Literkolben mit 100 ccm n/1-alkoholischer Salzsäure übergossen. Nachdem die lebhafte Gasentwicklung nachgelassen hat, erwärmt man noch 3 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden, fügt 130 ccm Alkohol hinzu und kocht nochmals 3 Stunden. Das Magnesium ist jetzt vollständig verschwunden und es hat sich ein dicker Brei von Magnesiumäthylat und Magnesiumchloräthylat abgeschieden. Nun werden 2250 ccm Alkohol und 500 g Crotonaldehyd hinzugefügt und die Reduktion in der in der ersten Abhandlung angegebenen Weise durchgeführt. Dauer des Versuchs 20—24 Stunden. Aus zwei derartigen Reduktionsansätzen wurden 610 g Crotonalkohol vom Siedepunkt 111—122° (Hauptsiedep. 121°) entsprechend 60% d. Th. erhalten. Daneben entstanden etwa 60 g  $\beta$ -Äthoxy-n-butylalkohol  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  und eine geringe Menge Dihydro-o-tolylaldehyd.

Wir beschränken uns auf diese kurzen Angaben, da sich die Reduktion des Crotonaldehyds zum Crotonalkohol bequemer mit Aluminiumisopropylat in Isopropylalkohol durchführen läßt. Wir erzielten bei Anwendung dieses Reaktionsverfahrens eine Ausbeute an Crotonalkohol von etwa 65% in Übereinstimmung

mit den Angaben von Young, Hartung und Crossley<sup>1)</sup>. Der gegenteilige Befund von Kuhn und Grundmann<sup>2)</sup>, die auch in diesem Falle nur eine Ausbeute von 10—20% erreichten, dürfte auf einem Zufall beruhen.

Nachstehend geben wir die physikalischen Daten der von uns im Verlaufe der verschiedenen Reduktionen neu dargestellten Alkohole.

Verbindung	Sdp.	Schmp.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Bemerkungen
$\beta$ -Chlorcrotonalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	159°	—	1,118	1,46823	Vgl. Garzarolli u. Thurnlackh, Ann. Ch. 213, 375
$\beta$ -Bromcrotonalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	69—70° (13 mm)	—	1,547	1,50161	
$\beta$ -Chlorzimtalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	147—149° (17 mm)	14°	1,203	1,59498	p-Nitrobenzoat, Schmp. 110°
$\beta$ -Bromzimtalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	151—153° (13 mm)	18°	1,482	1,61428	p-Nitrobenzoat, Schmp. 126°
1,1,1,3-Tetrachloriso- propylalkohol, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	87—89° (14 mm)	—	1,610	1,51453	
1,1,1,3-Tetrachloriso- propylalkohol, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHCl}_2$	80—90° (14 mm)	—	1,612	1,51334	
o-Nitrozimtalkohol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	—	60,5—61°	—	—	Gelbliche Prismen
m-Nitrozimtalkohol	—	51—51,5°	—	—	Hellgelbe Nadeln
p-Nitrozimtalkohol	—	127,5—128°	—	—	Hellgelbe Nadeln
Hydroxycitronellol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	140—141° (4—5 mm)	—	0,935	—	Vgl. Sabetay u. Palfray, Chem. Zentralblatt 1934, II, 749

1) A. a. O.

2) A. a. O.