

Über sterische Hinderung bei der Verseifung von Benzalchloriden

Von

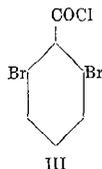
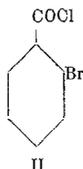
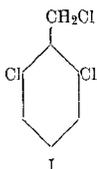
GUNTHER LOCK und FRITZ ASINGER

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1931)

Unter sterischer Hinderung im Sinne VIKTOR MEYER^s versteht man die Herabsetzung der Geschwindigkeit einer Reaktion durch Substituenten. Das typische Beispiel, die „Esterregel“, besagt, daß beiderseits orthosubstituierte Benzoesäuren der Veresterung mit Alkohol und Chlorwasserstoff so großen Widerstand entgegensetzen, daß die Ausbeute an Ester unter Bedingungen, bei denen an der unsubstituierten Säure bereits vollständiger Umsatz eingetreten ist, praktisch fast Null ist. Dasselbe gilt umgekehrt auch für die Verseifung dieser Ester.

Ähnliche Untersuchungen haben in letzter Zeit OLIVIER¹ und Mitarbeiter ausgeführt, welche den Einfluß von Substituenten auf die Verseifung von Benzylchloriden und Benzoylchloriden untersuchten. Sie weisen in diesen Arbeiten nach, daß bei der Verseifung von Chlorbenzylchloriden, gleichgültig welche Stellung die im Kern vorhandenen Chloratome auch einnehmen, keine sterische Hinderung auftritt, d. h. daß bei der Verseifung eines beiderseits orthosubstituierten Benzylchlorides, z. B. 2, 6-Dichlor-benzylchlorid (I), keine wesentliche Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten ist, während bei der Verseifung von Brom-benzoylchloriden, je nach der Stellung der Substituenten, hemmende bzw. beschleunigende Wirkungen statthaben. 2-Brom-benzoylchlorid (II) verseift rascher als das unsubstituierte Produkt, während bei der Verseifung von 2, 6-Dibrom-benzoylchlorid (III) ganz enorme Hemmung eintritt, die eine sterische Hinderung im Sinne VIKTOR MEYER^s darstellt.



¹ Rec. trav. chim. 48, 1929, S. 227; Chem. Centr. (I), 1929, S. 1686.

Die *vorliegende Untersuchung* beschäftigt sich mit der Frage, ob bei der Verseifung von Derivaten des Benzalchlorides sterische Hinderung im Sinne VIKTOR MEYER^s auftritt oder ob analog den Benzylchloriden keinerlei wesentliche Beeinflussung durch Substituenten stattfindet.

Die Zahl der Literaturangaben über die Verseifung von Benzalchlorid steht in keinem Verhältnis zu ihrer großen praktischen Bedeutung. Die angegebenen Verseifungsmittel sind Wasser bei 150°, konzentrierte Schwefelsäure, wasserfreie Oxalsäure bei 110—130° und schließlich Pottaschelösung. LIMPRICHT² verseift Benzalchlorid mit Wasser im Einschlußrohr bei 140—160° und erhält Benzaldehyd, während bei einer Temperatur von 130—140° nach CAHOURS kein Benzaldehyd gebildet wird. Schneller scheint die Verseifung mit Wasser bei Gegenwart von Ferrisalzen³ oder von metallischem Eisen⁴ bei Temperaturen unter 100° vor sich zu gehen. Auch bei Anwendung von wässriger Pottaschelösung ist nach MEUNIER⁵ stundenlanges Kochen am Rückflußkühler zur Verseifung nötig.

Leichter als im wässrigen Medium geht die Verseifung in konzentrierter Schwefelsäure vor sich⁶, so daß bei diesen meist Temperaturen von höchstens 50° angewandt werden, oft ist die Geschwindigkeit auch bei Zimmertemperatur genügend groß.

Wasserfreie Oxalsäure, welche ANSCHÜTZ⁷ anwendet, wirkt erst bei 110—130° genügend rasch ein und scheint vor der konzentrierten Schwefelsäure den Vorteil zu haben, weniger Nebenreaktionen (Verharzungen) zu verursachen.

Im folgenden werden die drei obengenannten Verseifungsmittel, nämlich Wasser, Schwefelsäure und Oxalsäure angewandt. Die Literaturangaben über die Verseifung von Benzalchlorid mit Wasser erwecken den Anschein, als ob die Verseifung mit kochendem Wasser praktisch überhaupt nicht durchführbar wäre, gibt doch LIMPRICHT an, im Einschlußrohr erst bei 140—160° Benzaldehyd erhalten zu haben, nicht aber bei 130—140°. Tatsächlich ist aber die Verseifung des Benzalchlorides mit Wasser schon unter

² Liebigs Ann. 139, 1866, S. 324.

³ Dtsch. Reichs-Pat. 82927; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 4, 1894, S. 143.

⁴ Dtsch. Reichs-Pat. 85493; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 4, 1895, S. 145.

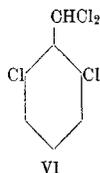
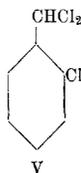
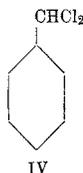
⁵ Bull. soc. chim. (2) 38, S. 160.

⁶ OPPENHEIM, Ber. D. ch. G. 2, 1859, S. 213.

⁷ Liebigs Ann. 226, 1884, S. 18.

100° durchführbar. Im folgenden wurde ein Wasser-Azetongemisch (1 : 1) mit einem zur Bindung des entstehenden Chlorwasserstoffes genügenden Zusatz von Kaliumkarbonat angewandt. Diese in homogener Lösung durchführbare Verseifung erwies sich als weit-aus zweckmäßigste Methode, da bei dieser Arbeitsweise die vergleichenden Versuche leicht unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden können, während bei der Verseifung mit Schwefelsäure und Oxalsäure, wo ja wegen der Unlöslichkeit des Benzalchlorides nicht in homogener Lösung gearbeitet werden kann, dies nicht der Fall ist. Immerhin ist für unseren speziellen Zweck, nämlich zur Entscheidung ob sterische Hinderung auftritt oder nicht, die Genauigkeit auch dieser Versuche hinreichend.

Mit den genannten Verseifungsmitteln wurden vergleichende Versuche mit Benzalchlorid (IV), 2-Chlor-benzalchlorid (V) und 2, 6-Dichlor-benzalchlorid (VI) angestellt.



Bei einstündiger bzw. vierundzwanzigstündiger Verseifungsdauer mit wässrigem Azeton (1 : 1) bei ca. 72° wurden folgende Umsätze des Halogens der Seitenkette beobachtet.

	% Umsatz bei :	
	1 Stunde	24 Stunden
Benzalchlorid	75	97 ^s
2-Chlor-benzalchlorid	7	57
2, 6-Dichlor-benzalchlorid	0	0

Es wird also die Verseifungsgeschwindigkeit des Benzalchlorides durch ein Chloratom in *o*-Stellung stark herabgesetzt, während durch ein zweites orthoständiges Chloratom praktisch überhaupt jede Abspaltung von Chlorionen verhindert wird.

Um zu untersuchen, ob auch bei weitaus energischeren Reaktionsbedingungen aus 2, 6-Dichlor-benzalchlorid keine Abspaltung von Chlorionen stattfindet, wurde dieses im Druckgefäß mit wässrigem Azeton auf höhere Temperaturen erhitzt, wonach tatsächlich reichlich Chlorionen nachgewiesen werden konnten.

^s Dieser Wert, 97% gefundenes Seitenkettenschlor, wird aber auch schon bei 2½stündiger Kochdauer erhalten, es ist also nach dieser Zeit die Verseifung bereits vollständig beendet.

Um den nur an der Abspaltung von Chlorionen verfolgten Reaktionsverlauf auch präparativ zu überprüfen, wurde eine Verseifung von Benzalchlorid mit wässrigem Azeton in größerem Maßstabe durchgeführt und sowohl die Abspaltung von Chlorionen als auch die Ausbeuten an Benzaldehyd bzw. rückgewonnenem Benzalchlorid ermittelt. Die Übereinstimmung der Resultate ist sehr befriedigend.

Bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure bzw. wasserfreier Oxalsäure als Verseifungsmittel wurden ähnliche Ergebnisse erzielt.

Ebenso wie oben wurde bei einer präparativ durchgeführten Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure, bei der auf die Bestimmung der Chlorionen wegen der allzu heftigen Reaktion verzichtet wurde, 90·9% der Theorie an Benzaldehyd erhalten. Bezüglich der präparativen Verseifung mit Oxalsäure liegen sehr genaue Versuche von ANSCHÜTZ mit ähnlich befriedigenden Ergebnissen vor.

OLIVIER gibt für das verschiedene Verhalten der Halogen-derivate des Benzylchlorides und des Benzoylchlorides bei der Verseifung die Erklärung, daß man es hier mit zwei Reaktionen verschiedenen Charakters zu tun habe. Der Verseifungsvorgang der Benzoylchloride zerfällt nach OLIVIER im Gegensatz zum Verseifungsvorgang der Benzylchloride in zwei Teilreaktionen, u. zw. so, daß die Doppelbindung des Carbonylsauerstoffes durch Anlagerung von Wasser unter Bildung zweier Hydroxylgruppen aufgespalten wird,



aus welchem Anlagerungsprodukt durch Abspaltung von Chlorwasserstoff die Karbonsäure entsteht:



Nun nimmt OLIVIER an, daß die Anlagerung von Wasser durch zwei Halogenatome in *o*-Stellung gehemmt werden kann, da das Wasser gezwungen ist, an dieses räumlich beengte Kohlenstoffatom heranzutreten.

Im Gegensatz dazu handelt es sich beim Verseifungsvorgang der Benzylchloride um keine Anlagerung von Wasser, sondern um eine Substitutionsreaktion nach folgender Gleichung:



Bei Anwendung dieser Ansichten wäre zu erwarten, daß sich die Benzalchloride analog den Benzylchloriden verhalten, also keine sterische Hinderung zeigen, da ja beiden die wasseranlagernde Carbonylgruppe fehlt.

Unsere Beobachtung, daß sich das diortho-substituierte Benzalchlorid aber analog dem diortho-substituierten Benzoylchlorid verhält, zeigt, daß sich die OLIVIERSCHEM Ansichten über den Verseifungsvorgang der Benzyl- und Benzoylchloride nicht ohne weiters auf den der Benzalchloride übertragen lassen.

Weitere Versuche über Verseifungen von Derivaten des Benzalchlorides sowie auch von solchen des Benzotrichlorides sind im Gange.

Zusammenfassung.

Die Verseifung von Benzalchloriden kann durch Substitution beider orthoständigen Wasserstoffatome durch Chloratome derart gehemmt werden, daß unter Bedingungen, wo beim unsubstituierten Benzalchlorid bereits vollständige Verseifung stattfindet, beim 2,6-Dichlorbenzalchlorid keine wesentliche Abspaltung von Chlorionen zu beobachten ist. Es tritt also bei der Verseifung von Benzalchloriden sterische Hinderung im Sinne VIKTOR MEYERS auf.

Ferner wurde gefunden, daß auch beim 2-Chlorbenzalchlorid, wenn auch in geringerem Maße, eine Verseifungshemmung auftritt, was in bezug auf die Angabe von OLIVIER, daß *o*-Brombenzoylchlorid rascher verseift wird als das unsubstituierte Benzoylchlorid, erwähnenswert ist.

Bei Versuchen mit drei verschiedenen Verseifungsmitteln, nämlich wässriges Azeton, konzentrierte Schwefelsäure und wasserfreie Oxalsäure, wurden keinerlei wesentliche Unterschiede bezüglich der Verseifungshemmung beobachtet.

Auch beim 2,6-Dichlorbenzalchlorid tritt bei Anwendung extremerer Bedingungen Abspaltung von Chlorwasserstoff ein, die Reaktionshemmung ist also auch hier keine absolute, sondern nur gradueller Natur.

Die von OLIVIER geäußerten Ansichten über den Verseifungsvorgang von Benzylchlorid und Benzoylchlorid lassen sich nicht ohne weiters auf den der Benzalchloride übertragen.

Beschreibung der Versuche.

Ausgangsmaterialien: Technisches Benzalchlorid (Merck) wurde mit einer Kolonne destilliert und die bei 201° konstant siedende Fraktion aufgefangen. Dieses Destillat gibt, in Alkohol gelöst, mit Silbernitratlösung sofort einen Niederschlag. Das Benzalchlorid wurde daher im Vakuum destilliert, doch auch dieses Destillat zeigte mit Silbernitratlösung Trübungen. Erst bei längerem Schütteln des Vakuumdestillates mit Marmor, wurde nach Abgießen von demselben ein völlig chlorwasserstoffreies Benzalchlorid erhalten:

0·3419 g Substanz wurden mit 25 cm³ Wasser, 25 cm³ Alkohol und 4 g Kaliumhydroxyd zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Verbraucht wurden 42·2 cm³ n/10-Silbernitratlösung.

Ber. für C₇H₅Cl₂: Cl 44·05%.

Gef.: Cl 43·77%.

2-Chlor-benzalchlorid wurde aus techn. o-Toluidin (Merck), welches mit Hilfe von Oxalsäure vom p-Isomeren befreit wurde, über o-Chlortoluol hergestellt⁹.

0·1712 g, 0·24 g Substanz gaben 0·377 g AgCl bzw. 0·5275 g AgCl (CARIUS).

Ber. für C₇H₅Cl₃: Cl 54·77%.

Gef.: Cl 54·5 bzw. 54·38%.

2, 6-Dichlorbenzalchlorid wurde durch Chlorieren von 17·6 g ($\frac{1}{10}$ Mol) 2, 6-Dichlor-benzaldehyd (Geigy, Basel) mit 22 g Phosphorpentachlorid hergestellt und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Man erhält dabei ein bei 16 mm bei 124—126° siedendes, vollständig chlorwasserstoffreies Destillat in einer Ausbeute von 20 g, d. s. 90% der Theorie.

0·184 g Substanz gaben 0·4578 g AgCl (CARIUS).

Ber. für C₇H₄Cl₄: Cl 61·71%.

Gef.: Cl 61·55%.

Die Verseifungsversuche mit wässrigem Azeton.

Die Benzalchloride (ca. 3—4·5 g) wurden in 500 cm³ trockenem Azeton gelöst und 50 cm³ dieser Lösung im Glasschliffkolben mit 50 cm³ einer verdünnten Kaliumkarbonatlösung (6 g im Liter) versetzt und am kochenden Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Die Kochtemperatur betrug 72°. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde rasch gekühlt, mit 20 cm³ verdünnter Sal-

⁹ BINDSCHEDLER, Ber. D. ch. G. 6, 1863, S. 448; ERDMANN, Liebigs Ann. 272, 1892, S. 145.

petersäure (200 cm^3 Wasser und 10 cm^3 Salpetersäure, $D = 1.4$) und 10 cm^3 Ferriammonsulfatlösung versetzt, rasch überschüssige $n/10$ -Silbernitratlösung zugefügt und mit Rhodanammionlösung zurücktitriert.

Benzalchlorid	Zeit in Minuten	Umsatz in %
Benzalchlorid:	30	47
	30	47
	60	76
	60	75.4
	60	75
	90	87
	90	87.5
2-Chlor-benzalchlorid:	150	97
	60	7
	240	17.3
	480	25.5
	1260	53
2, 6-Dichlor-benzalchlorid:	1440	57
	120	1.2
	360	0.9
	1440	2.4

Die niedrigen Umsätze, die bei der Verseifung von 2, 6-Dichlor-benzalchlorid auch bei vierundzwanzigstündigem Kochen erhalten wurden und deren Werte praktisch Null sind, da der geringe Silbernitratverbrauch bei dieser Methode in die Fehlergrenze fällt, ließen den Anschein erwecken, daß mit wässrigem Azeton überhaupt keine Verseifung zu erzielen wäre. Es wurde daher die Versuchstemperatur um ca. 100° erhöht. 0.6108 g Substanz werden mit 100 cm^3 wässrigem Azeton (1 : 1) in einem Nickeltiegel versetzt und in einem Autoklaven von $\frac{1}{2}$ l Inhalt sechs Stunden lang auf 190° erhitzt, wobei ein Druck von 20 Atmosphären abgelesen wurde. Bei der Titration wurden 41.3 cm^3 $n/10$ -Silbernitratlösung verbraucht, was einen Umsatz von 77.5% entspricht. Bei diesen extremen Bedingungen wäre es denkbar, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich, daß Kernchloratome angegriffen werden, weshalb ein Versuch unter gleichen Bedingungen mit 2, 6-Dichlor-benzaldehyd unternommen wurde, bei dem aber keine Abspaltung von Chlorionen festgestellt werden konnte.

Präparative Verseifung.

30 g Benzalchlorid wurden mit 200 cm^3 Azeton und einer Lösung von 30 g Kaliumkarbonat in 200 g Wasser versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde zum Kochen erhitzt. Die zuerst eingetretene Schichten-

bildung verschwindet nach längerem Kochen. Hierauf wurde das Azeton abdestilliert, die zurückbleibende Emulsion rasch gekühlt, ausgeäthert und der wässerige Anteil, der die Chlorionen enthielt, auf 500 cm^3 aufgefüllt und 100 cm^3 davon mit $n/10$ -Silbernitratlösung titriert. Die ätherische Lösung wurde zur Trennung von Benzaldehyd und Benzalchlorid mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt, die Bisulfidlösung mit Soda zersetzt und der abgeschiedene Benzaldehyd ausgeäthert. Beide ätherische Lösungen wurden für sich eingeeengt und die erhaltenen Rückstände destilliert.

100 cm^3 der wässerigen Lösung verbrauchten 227.8 cm^3 $n/10$ -Silbernitratlösung, entsprechend 9.5 g Benzalchlorid in 500 cm^3 Lösung. Es sind daher 9.5 g Benzalchlorid verseift worden, welche theoretisch 6.5 g Benzaldehyd ergeben können. Erhalten wurden durch Destillation 5.4 g Benzaldehyd, d. s. 83.1% der Theorie, und 18 g Benzalchlorid anstatt 20.5 g , d. s. 87.8% der Theorie.

Die Verseifungsversuche mit konzentrierter Schwefelsäure.

Die verwendete Apparatur bestand in einer Glaseprouvette, welche mit einem vierfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Das Gaseinleitrohr, welches zu einer Spitze ausgezogen war, reichte bis zum Boden des Gefäßes, damit der durchgeführte Stickstoffstrom das Reaktionsgemisch gut durchwirbeln und gleichzeitig den entstandenen Chlorwasserstoff in mit Natronlauge gefüllte Waschflaschen überführen konnte. Die Versuche wurden mit ca. $0.4\text{--}0.5\text{ g}$ Substanz und der fünfzigfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure bei 25° während 90 Minuten durchgeführt. Auf möglichste Konstanz des Gasstromes (200 Blasen in der Minute) wurde geachtet.

Benzalchlorid	Umsatz in %
Benzalchlorid:	90.5
	89.8
	89.6
2-Chlor-benzalchlorid:	49.5
	50.4
	48.0
2, 6-Dichlor-benzalchlorid:	1.2
	1.2
	8.6 ¹⁰

¹⁰ Bei diesem Versuch war die Dauer der Verseifung sechs Stunden, um zu sehen, ob bei längerer Einwirkung bei 25° Grad eine bereits merkliche Verseifung eintritt.

Präparative Verseifung.

30 g Benzalchlorid wurden mit 150 g konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur im Stickstoffstrom während anderthalb Stunden verseift. Nach Eingießen in Wasser wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Bisulfitlösung geschüttelt und der Äther verdampft. Es wurde kein Benzalchlorid zurückerhalten. Durch Zersetzen der Bisulfitlösung wurden 17 g Benzaldehyd vom Siedepunkt 755 mm : 178° (korr.) erhalten, d. s. 88% der Theorie.

Verseifungsversuche mit Oxalsäure.

ANSCHÜTZ⁷ hat die Verseifung von Benzalchlorid und Ortho-Chlor-benzalchlorid untersucht und gefunden, daß Oxalsäure ein gutes Mittel ist, um präparativ die entsprechenden Aldehyde herzustellen. Über die Verseifung des 2,6-Dichlor-Derivates liegen keine Angaben vor.

Die Versuche wurden in einem durch ein Ölbad auf 150° erhitzten Kolben im Stickstoffstrom, ähnlich der Verseifung mit Schwefelsäure, ausgeführt. Angewandt wurden ca. 2 g Substanz und die molekulare Menge wasserfreier Oxalsäure. Die Reaktionsdauer betrug 30 Minuten.

Benzalchlorid	Umsatz in %
Benzalchlorid:	77
2-Chlor-benzalchlorid:	25·5
2,6-Dichlor-benzalchlorid:	2·7

TAFEL I



Fig. 14.

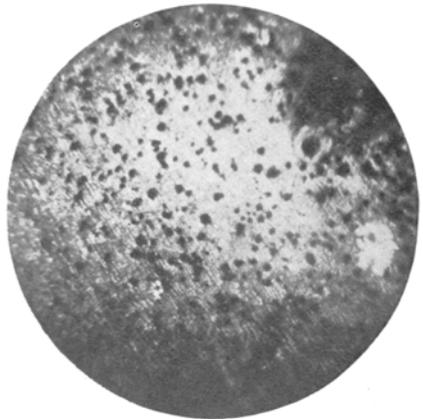


Fig. 15.

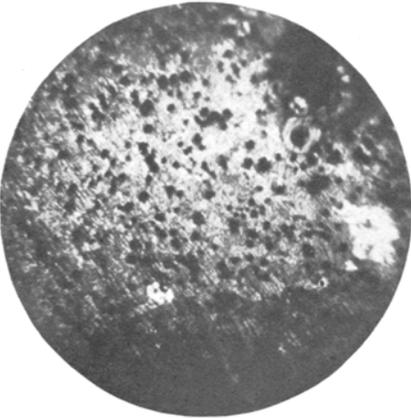


Fig. 16.

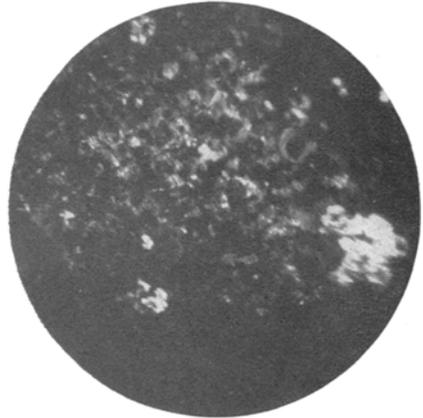


Fig. 17.

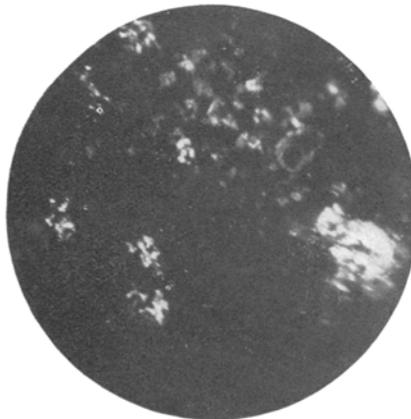


Fig. 18.

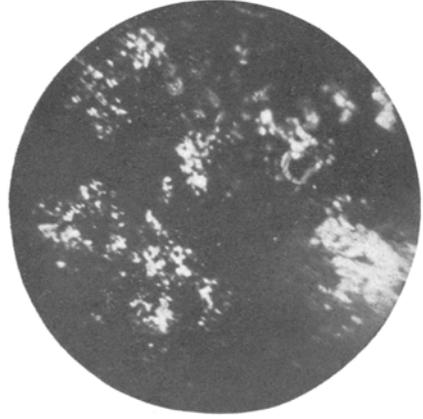


Fig. 19.

TAFEL II

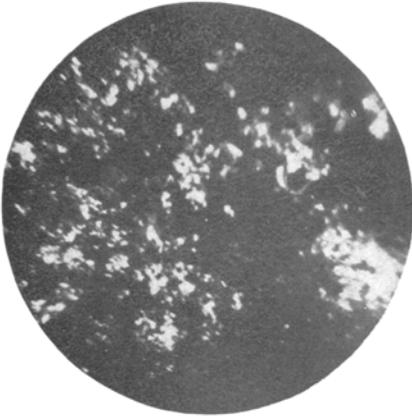


Fig. 20.

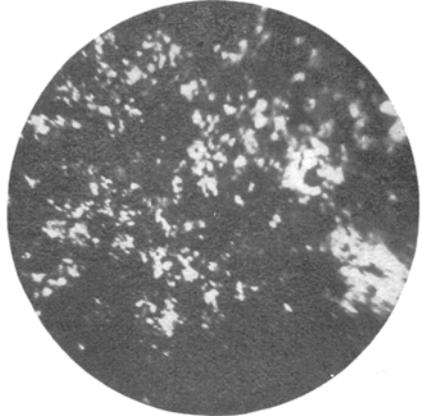


Fig. 21.

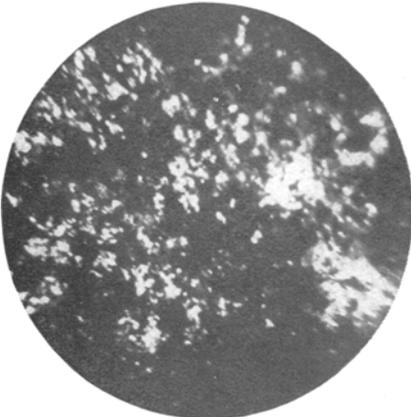


Fig. 22.

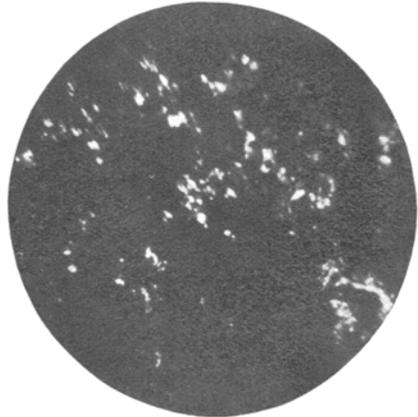


Fig. 23.

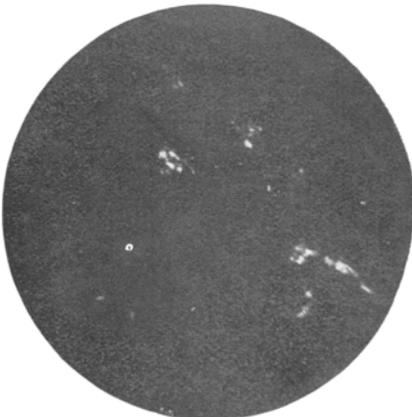


Fig. 24.

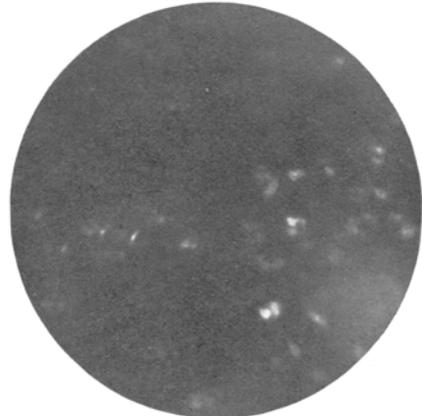


Fig. 26.

TAFEL III

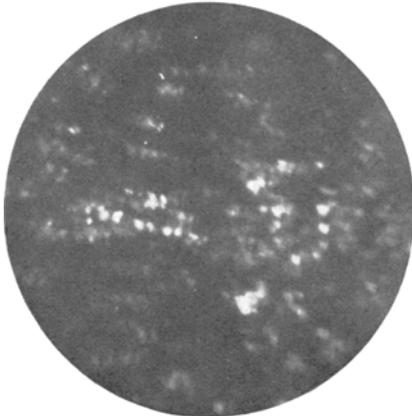


Fig. 27.

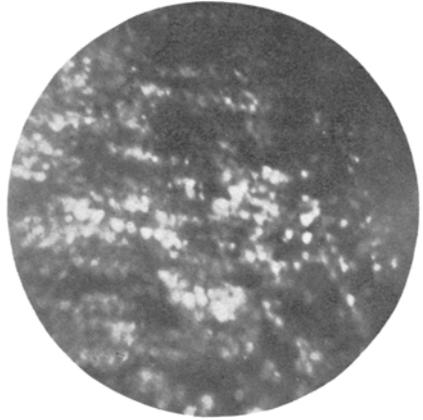


Fig. 28.

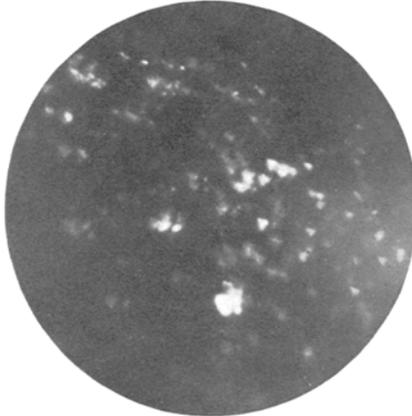


Fig. 29.

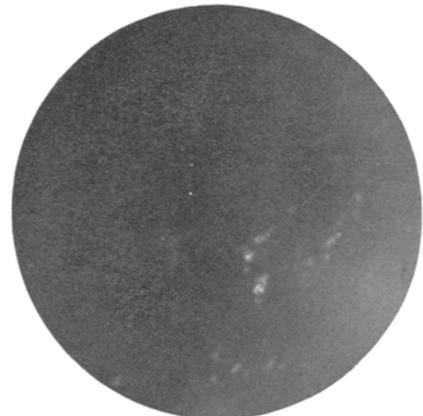


Fig. 30.

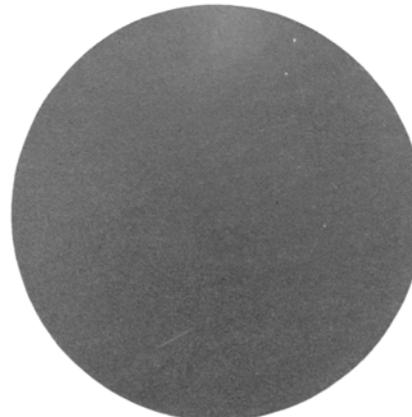


Fig. 31.

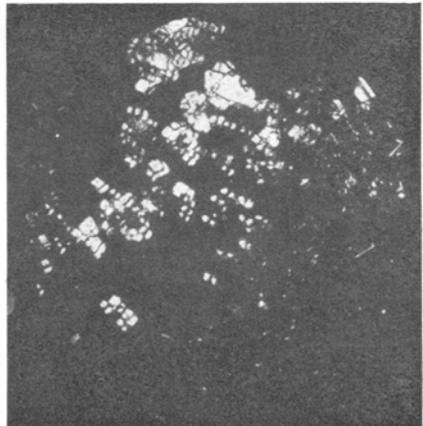


Fig. 32.