

Zur Theorie der Cannizzaro-Reaktion

Von

A. EITEL und G. LOCK

Aus dem Institut für organische Chemie und organische Technologie der Technischen Hochschule Graz und aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 19. 6. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 22. 6. 1939)

Über den Mechanismus der Cannizzaro-Reaktion sind die verschiedensten Theorien entwickelt worden, die entweder freien Wasserstoff, eine Kondensation als Zwischenstufe oder eine Kettenreaktion annehmen. Gegen die erstere Vorstellung spricht die Tatsache der glatten Disproportionierung der Nitrobenzaldehyde, ohne daß bei solchen Versuchen Reduktionskörper gefaßt werden können¹, so daß bloß die beiden letzteren Möglichkeiten in Betracht zu ziehen sind. Anläßlich unserer bereits berichteten Messungen² über die Kinetik der Cannizzaro-Reaktion am Benzaldehyd und den 3 Monochlorbenzaldehyden konnte die Ordnung der Bruttoreaktion in Übereinstimmung mit früheren Autoren als trimolekular bestätigt werden. (Vgl. Literaturangaben in vorstehender Arbeit².) Weiters wurde festgestellt, daß sich geringe Mengen Ameisensäure nachweisen lassen, die bei einem Versuche am o-Chlorbenzaldehyd auch quantitativ erfaßt wurden. Diese Bildung von Ameisensäure tritt fast ausschließlich ein, falls gewisse Polyhalogen- und Polynitrobenzaldehyde vorliegen.³ In Gegenwart von Katalysatoren kann die Disproportionierung von einer Carbonsäurebildung unter Wasserstoffentwicklung⁴ begleitet sein, welche Reaktion sich ausschließlich bei o- und p-Oxybenzaldehyden einstellt.⁵ Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen kann man zu einem Reaktionsschema kommen, welches sich im wesentlichen mit den Auffassungen von H. MEERWEIN und R. SCHMIDT⁶, V. VERLEY⁷

¹ G. LOCK, Mh. Chem. **63** (1930) 855.

² Erscheint gleichzeitig.

³ G. LOCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1527, 1759; **68** (1935) 1505; **69** (1936) 2253.

⁴ M. DELEPINE und A. HOREAU, Compt rend. **204** (1937) 1605.

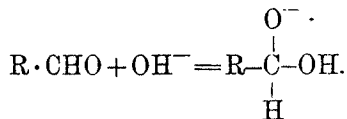
⁵ G. LOCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 1177.

⁶ Liebigs Ann. Chem. **444** (1925) 221.

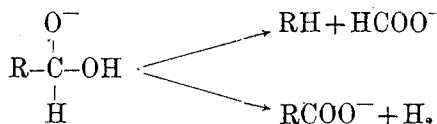
⁷ Bull. Soc. chim. (4) **37** (1925) 537; **41** (1927) 788.

V. GRIGNARD und M. FLUCHAIRE⁸ und H. FREDENHAGEN und K. F. BONHOEFFER⁹ deckt:

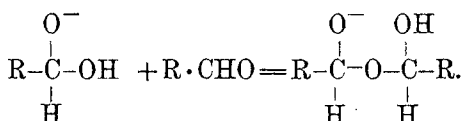
In *erster Stufe* lagern sich OH⁻-Ionen an den Aldehyd an:



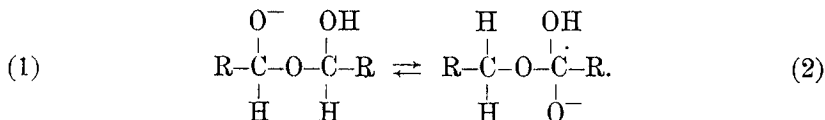
Von diesem Aldehydatanion kann man zur Erklärung der beiden Abarten der Cannizzaro-Reaktion ausgehen:



In *zweiter Stufe* stößt nun ein Aldehyd mit einem Aldehydat zusammen:



Der Zerfall dieses Produkts kann nun entweder direkt nach H. MEERWEIN und R. SCHMIDT⁶ vor sich gehen oder es kann eine tautomere Umlagerung erfahren, was im wesentlichen den Meinungen von V. VERLEY⁷ und V. GRIGNARD und M. FLUCHAIRE⁸ entspricht.

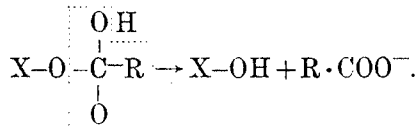


Der direkte Zerfall des Produkts (1) stellt zwar keine typische Acetalspaltung dar, erscheint aber nach den Angaben von H. FREDENHAGEN und K. F. BONHOEFFER⁹ über die Winkelung der Valenzen nicht ausgeschlossen. Zu bemerken ist auch, daß A. RIECHE¹⁰ ähnliche Zerfallsgleichungen beim Oxymethyläthylperoxyd feststellte. Läßt man Produkt (2) entstehen, so erkennt man, daß es einerseits eine teilweise veresterte Orthocarbonsäure darstellt, andererseits ein OH⁻-Anlagerungsprodukt an den Ester. Dieses zerfällt nach einer leichter vorstellbaren Gleichung nach Typus:

⁸ Ann. Chim. (10) 9 (1928) 5.

⁹ Z. physik. Chem. (A) 181 (1938) 379.

¹⁰ Z. angew. Chem. 50 (1937) 520; Ber. dtsh. chem. Ges. 63 (1930) 2642.



In wasserfreiem Medium kann man annehmen, daß sich aus (2) mittels schwacher Säuren der Ester bildet, welchen L. CLAISEN¹¹, W. TISCHTSCHENKO¹² und andere Autoren beim Behandeln verschiedener Aldehyde mit Natrium- und Aluminiumalkoholaten erhielten.

H. FREDENHAGEN und K. F. BONHOEFFER⁹ beziehen sich auf die von K. H. GEIB¹³ bei der Disproportionierung des Furfurols festgestellten biquadratischen Reaktionsordnung und benötigen zur Spaltung von (1) noch ein OH⁻-Ion.

Hierzu sei eine Arbeit von A. und R. SKRABAL¹⁴ zitiert:

Die Hydrolyse der „Organooxyde“ unterliegt dem allgemeinen Zeitgesetz der „Dreiwegreaktion“:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x); \quad k = (\text{H}^+) \cdot k_s + k_w + (\text{OH}^-) \cdot k_a.$$

Wie die reaktionsfähigen Äther durch einen hohen Wert von k_s , so sind die reaktionsfähigen Ester namentlich durch einen hohen Wert von k_a ausgezeichnet. Mit der Erhöhung dieser Koeffizienten läuft häufig auch die Erhöhung des Gliedes k_w parallel. Mitunter nimmt letzteres relativ rascher zu als k_s bzw. k_a derart, daß in dem Ausdrucke für k selbst in stark saurer bzw. stark alkalischer Lösung das Glied k_w gegenüber den beiden anderen Gliedern überwiegt. Dann liegen Organooxyde vor, deren Hydrolyse auch unkatalysiert, durch *Wasser allein* mit großer Geschwindigkeit erfolgt. Hierher gehören vor allem die Carbonsäureanhydride und die Halbacetale.

Überträgt man nun diese Feststellung auf das hier zu behandelnde Problem, so sieht man, daß bei der Annahme eines großen k_w für die Zersetzung des Aldehydat-Aldehydzwischenprodukts eine *trimolekulare* Reaktion vorliegt; überwiegt k_a , so würde eine *tetramolekulare* Reaktion gemessen werden. Der erstere Fall läge sodann beim Benzaldehyd und seinen Derivaten vor, der letztere beim Furfurol. Sind nun k_a und k_w klein gegenüber der Bildungsgeschwindigkeit des Zwischenprodukts, so könnte der Ester auch in wäßrigem Medium gefaßt werden, wie es W. STEIN-

¹¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **20** (1887) 646.

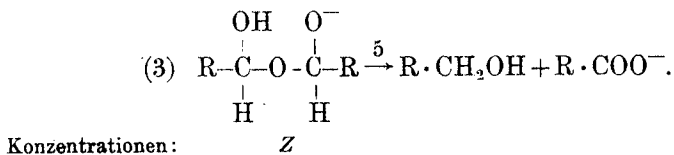
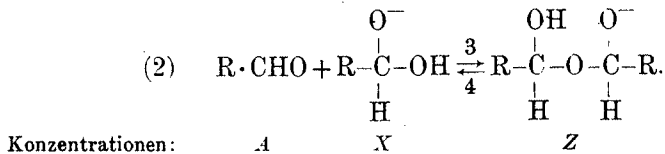
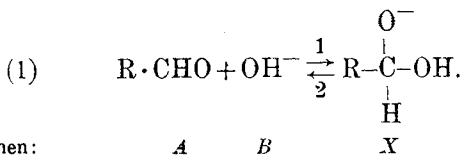
¹² Chem. Zbl. **1906** II, 1309, 1553.

¹³ Z. physik. Chem. (A) **169** (1934) 41.

¹⁴ Z. physik. Chem. (A) **181** (1938) 449.

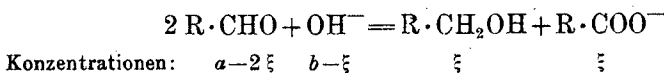
KOPF und N. EGER¹⁵ an einem Thiophendialdehyd gelungen ist. Dazu wäre anzunehmen, daß die Größenordnung der k_a und k_w von der Art des Aldehyds abhängig ist, eine Vorstellung, gegen die prinzipiell nichts einzuwenden ist.

Es soll nun versucht werden, nach der Methode der Berechnung von Zwischenstoffreaktionen in homogenen Systemen von A. SKRABAL¹⁶ weitere Klarheit über den Vorgang zu gewinnen. Man stellt dazu folgendes Schema auf:



$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= k_1 AB - k_2 X = k_3 AX - k_4 Z = k_5 Z \\ X &= \frac{k_1 AB + k_4 Z}{k_2 + k_3 A} = \frac{(k_4 + k_5) \cdot Z}{k_2 A} \\ Z &= \frac{k_1 k_3 A^2 B}{k_2 (k_4 + k_5) + k_3 k_5 A} \\ \frac{d\xi}{dt} &= \frac{k_1 k_3 k_5 A^2 B}{k_2 (k_4 + k_5) + k_3 k_5 A}; \quad k_5 = k_w + (\text{OH}^-) \cdot k_a. \end{aligned}$$

Gemessen wird die Bruttoreaktion:



¹⁵ Liebigs Ann. Chem. 533 (1938) 270.
¹⁶ Mh. Chem. 64 (1934) 289; 65 (1935) 275; 66 (1935) 129; Z. Elektrochem. 42 (1936) 228.

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1 k_3 [k_w + k_a (b - \xi)] \cdot (a - 2\xi)^2 (b - \xi)}{k_2 [k_4 + k_w + k_a (b - \xi)] + k_3 [k_w + k_a (b - \xi)] \cdot (a - 2\xi)}$$

Dies wäre das allgemeine Zeitgesetz, aus dessen Entartung ein einfaches Grenzzeitgesetz entstehen kann. Dieser Fall kann eintreten, wenn:

1. k_2 gegen k_3 vernachlässigbar klein ist. Dann fällt das erste Glied des Nenners weg und es würde eine *bimolekulare* Reaktionsordnung vorliegen.

2. k_3 gegen k_2 sehr klein ist; es ergibt sich sodann folgende Gleichung:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{k_1 k_3 [k_w + k_a (b - \xi)] \cdot (a - 2\xi)^2 (b - \xi)}{k_2 [k_4 + k_w + k_a (b - \xi)]}$$

ist nun $k_w + k_a (b - \xi) \gg k_4$, so liegt eine *trimolekulare* Ordnung vor, ist $k_4 \gg k_w + k_a (b - \xi)$, so kann sowohl eine tetra- als auch *trimolekulare* Reaktion vorliegen, je nachdem ob k_a gegen k_w überwiegt oder umgekehrt.

Damit also trimolekulare Reaktionsordnung gemessen werden kann, muß zunächst die Reaktionsgleichung (1) ein laufendes Gleichgewicht darstellen; ist ferner die Zerfallsgeschwindigkeit des Aldehydat-Aldehydzwischenprodukts größer in der Richtung des Alkohols und der Säure als zu seinen Bildungstoffen, so liegt trimolekulare Reaktion vor. Nur wenn die Zerfallsgeschwindigkeit in der Richtung zu seinen Ausgangsstoffen überwiegt ist und weiters das k_a weit größer ist als das k_w , kann tetramolekulare Reaktion gemessen werden. Man erkennt also, daß bei Zugrundelegen obiger chemischer Theorie, die im übrigen der Meinung vieler Autoren entspricht, das Auftreten einer trimolekularen Ordnung weit wahrscheinlicher ist als das einer tetramolekularen.

Alle diese Überlegungen würden jedoch hinfällig werden bei Annahme einer Kettenreaktion, welche Hypothese von F. HABER und R. WILLSTÄTTER¹⁷ erstmalig aufgestellt wurde. Von M. S. KHARASH¹⁸ erschien eine Mitteilung, wonach die spurenweise

¹⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. 64 (1931) 2844.

¹⁸ J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 1510.

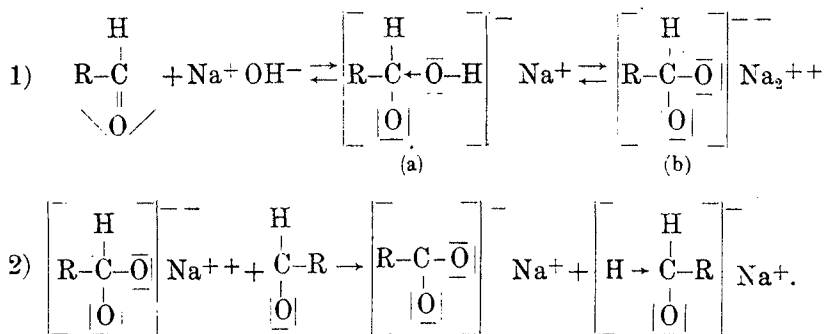
Anwesenheit von Peroxyden für den Ablauf der Cannizzaro-Reaktion notwendig sei. Y. URUSHIBABA und M. TAKEBAYASHI¹⁹ gaben sodann experimentelle Daten über den Peroxydeffekt bekannt. Nach Ablauf ein und derselben Reaktionszeit ergab peroxydfreier Benzaldehyd 9—10%, gereinigter Benzaldehyd, der 5 Minuten der Luft ausgesetzt war, 52% und käuflicher Benzaldehyd 83% Ausbeute an Carbonsäure, die durch Cannizzaro-Reaktion entstanden war. Durch Eisen und Nickel wurde die Reaktion nicht beschleunigt.

K. H. GEIB¹⁸ hat sich mit der Möglichkeit einer Kettenreaktion auseinandergesetzt, er untersuchte eine Reihe von Zusätzen, die in geringen Konzentrationen zugegeben wurden, und konnte aber eine mehr als stöchiometrische Beeinflussung weder im hemmenden noch beschleunigenden Sinne feststellen. Daraus folgerte er, daß ein Reaktionsmechanismus mit langen Ketten abzulehnen sei und daß höchstens ein Kettenmechanismus mit 1—10 Gliedern möglich, aber unwahrscheinlich sei. Auch H. FREDENHAGEN und K. F. BONHOEFFER⁹ stellen unter Bezugnahme auf ihre Versuchsergebnisse der Cannizzaro-Reaktion in schwerem Wasser fest, daß die Kettenreaktion nur möglich wäre, wenn eine große Austauschstabilität der R—CH—OH-Radikale gegen schweres Wasser bestünde, wofür in der Literatur Beispiele für und wider beständen. Es wäre nun noch die Möglichkeit offen, daß der Benzaldehyd erst aktiviert werden müßte, damit er überhaupt imstande wäre, mit seiner Aldehydatverbindung zu reagieren. Diese Aktivierung ist sehr leicht über seine Peroxydverbindung führend vorzustellen.

Zuletzt muß noch darauf hingewiesen werden, daß sich B. EISTERT²⁰ vom Standpunkte der Elektronentheorie mit der Cannizzaro-Reaktion beschäftigte. Er läßt bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Carbonylverbindungen primär ein OH⁻-Ion an den Kohlenstoff anlagern, nimmt sodann an, daß dessen Proton in weiterer Folge von überschüssiger Lauge abgelöst wird. Bei der Cannizzaro-Reaktion wandert dann das als H-Anion abionisierende Aldehydwasserstoffatom in die Oktettlücke eines polarisierten zweiten Aldehydmoleküls.

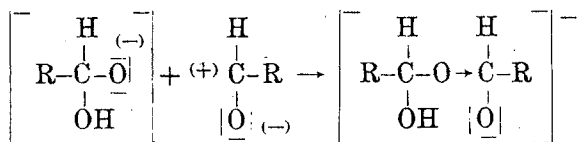
¹⁹ Bull. chem. Soc. Japan 12 (1937) 328.

²⁰ Tautomerie und Mesomerie. Ferd. Enke, Stuttgart 1938, S. 116.



Aus dieser Annahme müßte sich zwangsläufig viermolekulare Reaktionsordnung der Bruttoreaktion ergeben, auch scheint es keineswegs als bewiesen, daß das Proton des Produkts (a), welches ein geminales Glykol darstellt, sofort von überschüssiger Lauge abgelöst wird. Entsteht das Produkt (b), so lassen sich die beiden Nebenreaktionen der Cannizzaro-Reaktion, also die Ameisensäurebildung und insbesondere die Wasserstoffabspaltung, bei Oxyaldehyden und katalytisch angeregten Reaktionen schwerer vorstellen. Deshalb erscheint es uns wahrscheinlicher, bezugnehmend auf unsere experimentell festgelegte trimolekulare Reaktionsordnung², daß die Reaktion (1) beim Produkt (a) stehen bleibt.

Es würde sich sodann die am Sauerstoff des Aldehydations befindliche negative Ladung mit der am-Kohlenstoff des polarisierten Aldehyds befindlichen positiven Ladung ausgleichen, wodurch das negativ geladene Aldehydataldehydion entsteht.



Über den weiteren Zerfall dieses Zwischenprodukts in Alkohol und Säure konnten unsere Experimente keinen Aufschluß geben, es wurden jedoch oben die verschiedenen Möglichkeiten aufgezeigt.

Es ist uns an dieser Stelle eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. SKRABAL (Graz) für seine Anregung, die Methode zur Berechnung von Zwischenstoffreaktionen auf das hier vorliegende Problem anzuwenden, herzlichst zu danken.