

Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion, 8. Mitt.

Von

Gunther Lock¹

(Eingegangen am 31. Juli 1959)

Es sind folgende Polyhalogenbenzaldehyde: 2,4,6- und 3,4,5-Tribrombenzaldehyd, 2,3,4,5-Tetrabrombenzaldehyd und 2,3-Dichlorbenzaldehyd hergestellt und in ihrem Verhalten gegenüber Kalilauge untersucht worden. Mit Ausnahme von 2,4,6-Tribrombenzaldehyd, der die Aldehydgruppe als Ameisensäure abspaltet, zeigen die genannten Aldehyde Disproportionierung in Alkohol und Carbonsäure.

Wie in früheren Arbeiten² festgestellt worden ist, können sich aromatische Aldehyde mit Ätzalkalien, je nach der Art und der Stellung der vorhandenen Substituenten, auf verschiedene Weise umsetzen: 1. unter Disproportionierung in Carbinol und Carbonsäure, 2. unter Abspaltung von Ameisensäure und Bildung des entsprechenden aldehydgruppenfreien Grundkörpers und 3. unter Abspaltung von Wasserstoff und Bildung der zugehörigen Carbonsäure.

Die normale Umsetzung eines aromatischen Aldehydes mit Ätzalkalien ist die Disproportionierung². Die Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure findet nur statt, wenn beide o-Stellungen zur Aldehydgruppe durch Halogenatome besetzt sind. Ebenso verhalten sich auch Aldehyde, die in o- und o'- bzw. o- und p-Stellung Nitrogruppen enthalten³. Die Abspaltung von Wasserstoff bei der Einwirkung von Ätzalkalien auf Aldehyde wird nur bei Phenolaldehyden mit freier o- oder p-ständiger Hydroxylgruppe beobachtet. Hydroxyaldehyde mit ver-

¹ Anschrift: Welwyn Garden City (Hertfordshire, England), 122 Sweet Briar.

² 5., 6. und 7. Mitt., Mh. Chem. **68**, 51 (1936); **72**, 392, 410 (1939).

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

ätherter Hydroxylgruppe und m-Hydroxybenzaldehyde reagieren normal unter Disproportionierung⁴.

In dieser Mitteilung werden weitere Polyhalogenbenzaldehyde hergestellt und in ihrem Verhalten untersucht. 2,3,4,5-Tetrabrombenzaldehyd ist von *J. J. Blanksma*⁵ auf umständliche Weise erhalten worden, er wird einfacher aus 3,4,5-Tribromtoluol hergestellt. 3,4,5-Tribromtoluol⁶ wird von Brom in Gegenwart von Lösungsmitteln wie Chloroform oder Essigsäure kaum angegriffen⁷, mit Brom in Gegenwart von Eisen und Jod als Katalysator entsteht hauptsächlich Pentabromtoluol. Hingegen kann die Monobromierung durch Einwirkung von Bromdämpfen bei Raumtemperatur auf 3,4,5-Tribromtoluol in Gegenwart von Jod in guter Ausbeute erzielt werden. Das erhaltene 2,3,4,5-Tetrabromtoluol gibt beim Einleiten von Bromdämpfen unter Erwärmung und Belichtung 2,3,4,5-Tetrabrombenzaldehyd, das beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure 2,3,4,5-Tetrabrombenzaldehyd liefert. Die Einwirkung von Kalilauge auf diesen Aldehyd, der alle Kernwasserstoffatome mit Ausnahme eines o-ständigen substituiert enthält, gibt glatte Disproportionierung zu 2,3,4,5-Tetrabrombenzoesäure und zu dem noch nicht beschriebenen 2,3,4,5-Tetrabrombenzylalkohol. Analog verhält sich 3,4,5-Tribrombenzaldehyd^{5, 8}, während 2,4,6-Tribrombenzaldehyd^{8, 9} die Aldehydgruppe als Ameisensäure abspaltet und in 1,3,5-Tribrombenzol übergeht. Es ist also auch bei diesen Aldehyden nur die Stellung der Bromatome, nicht aber deren Anzahl für den Reaktionsablauf entscheidend. Wenn nur ein unsubstituiertes Wasserstoffatom in o-Stellung vorhanden ist, zeigt der Aldehyd trotz sonstiger vollständiger Substitution Disproportionierung, während andererseits schon zwei Halogenatome in o-Stellung genügen, um eine Abspaltung der Aldehydgruppe als Ameisensäure zu veranlassen, wie früher an 2,6-Difluor-, Dichlor- und Dibrombenzaldehyd gezeigt worden ist³.

2,3-Dichlorbenzaldehyd¹⁰ ist aus 2-Toluidin, über 3-Nitro-2-aminotoluol, 2-Chlor-3-nitrotoluol, 2-Chlor-3-toluidin, 2,3-Dichlortoluol und 2,3-Dichlorbenzalbromid erhalten und durch Oxim, Anil und Phenyl-

⁴ *G. Lock*, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2234 (1928); **62**, 1177 (1929); Mh. Chem. **55**, 307 (1930).

⁵ *J. J. Blanksma*, Chem. Weekblad **9**, 862 (1912); *C. van de Bunt*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **48**, 121 (1929).

⁶ *E. Wroblewski*, Ann. Chem. **168**, 194 (1872); *R. H. C. Neville* und *A. Winther*, Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 974 (1880); *J. B. Cohen* und *P. K. Dutt*, J. Chem. Soc. [London] **105**, 516 (1914); *F. Asinger*, J. prakt. Chem. [2] **142**, 297 (1935).

⁷ *W. Qvist*, Chem. Zbl. **1939**, II, 2057.

⁸ *G. Lock* und *R. Schreckeneder*, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 513 (1939).

⁹ *W. Fuchs*, Mh. Chem. **36**, 119 (1915).

¹⁰ *C. S. Marvel*, *C. G. Overberger*, *R. E. Allen*, *H. W. Johnston*, *J. H. Sanders* und *J. D. Young*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 861 (1946).

hydrazon gekennzeichnet worden. Durch Oxydation wird er in 2,3-Dichlor-benzoessäure¹¹, durch die *Perkinsche* Synthese in 2,3-Dichlorzimtsäure übergeführt. Mit 50proz. Kalilauge erleidet er Disproportionierung in den noch nicht beschriebenen 2,3-Dichlor-benzylalkohol und in die schon erwähnte 2,3-Dichlor-benzoessäure. Durch Nitrierung liefert er 2,3-Dichlor-6-nitro-benzaldehyd, dessen Konstitution durch Bildung eines Tetrachlorindigos mit Aceton und Natronlauge und durch Überführung mit Kalilauge in 3,4-Dichlor-nitrobenzol¹² und Ameisensäure bewiesen worden ist.

Experimenteller Teil

2,3,4,5-Tetrabrom-benzaldehyd

2,3,4,5-Tetrabrom-toluol: Auf ein Gemisch von 26 g 3,4,5-Tribrom-toluol⁶ und 0,5 g Jod wurden eine Woche lang Bromdämpfe (aus 5 ccm Brom, d. s. 120% d. Th.) einwirken gelassen, wonach durch Evakuieren eine Gewichtszunahme von 6 g festgestellt werden konnte. Durch Kristallisation aus Alkohol wurden 29 g 2,3,4,5-Tetrabrom-toluol vom Schmp. 112°^{6, 7} erhalten (91% d. Th.).

2,3,4,5-Tetrabrom-benzaldehyd: 12,2 g (0,03 Mol) 2,3,4,5-Tetrabrom-toluol wurden unter Erwärmen im Ölbad auf 160—180° mit 3 ccm Brom unter Bestrahlung mit einer 500-Watt-Lampe behandelt. Durch Kristallisation aus Alkohol wurden 14 g 2,3,4,5-Tetrabrom-benzaldehyd in farblosen Kristallen vom Schmp. 118° erhalten (83% d. Th.).

$C_7H_2Br_6$ (565,6). Ber. Br 84,78. Gef. Br 85,84.

*2,3,4,5-Tetrabrom-benzaldehyd*⁵: 10 g 2,3,4,5-Tetrabrom-benzaldehyd gaben nach 2stdg. Rühren mit einem Gemisch von 40 ccm Schwefelsäure ($d = 1,84$) und 3 ccm rauch. Schwefelsäure (65% SO_3) bei 130—140° und folgendem Aufgießen auf Eis, Auflösen in Äther, Schütteln mit Sodalösung, Abdampfen und Kristallisation aus Ligroin 6,5 g 2,3,4,5-Tetrabrom-benzaldehyd vom Schmp. 128° (87% d. Th.). Als Nebenprodukt entstanden 0,75 g 2,3,4,5-Tetrabrom-benzoessäure¹³ (Schmp. 234°; 10% d. Th.).

Disproportionierung: 0,844 g (0,002 Mol) des vorstehenden Aldehydes wurden mit 20 ccm 50proz. Kalilauge unter Rühren auf dem Wasserbad 3 Stdn. erwärmt, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-rückstand (0,25 g) wurde aus verd. Alkohol umkristallisiert: Farblose Kristalle von 2,3,4,5-Tetrabrom-benzylalkohol vom Schmp. 147° (0,4 g; 48% d. Th.).

$C_7H_4Br_4O$ (423,8). Ber. Br 75,43. Gef. Br 75,79.

Durch Ansäuern der alkal. Lösung wurden 0,4 g 2,3,4,5-Tetrabrom-benzoessäure vom Schmp. 234°¹³ erhalten (46% d. Th.).

¹¹ A. Claus, Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 721 (1873); E. Seelig, Ann. Chem. **237**, 162 (1890).

¹² F. Beilstein und A. Kurbatow, Ann. Chem. **176**, 41 (1876).

¹³ C. van de Bunt, Rec. trav. chim. Pays-Bas **48**, 140 (1929).

3,4,5-Tribrom-benzaldehyd

Disproportionierung: 1,03 g dieses Aldehydes^{5, 8} wurden wie oben mit Kalilauge behandelt, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Äther-rückstand aus Wasser umkristallisiert, wobei 0,5 g 3,4,5-Tribrom-benzyl-alkohol vom Schmp. 137° erhalten wurden (97% d. Th.).

$C_7H_5Br_3O$ (344,9). Ber. Br 69,52. Gef. Br 69,04.

Durch Ansäuern der alkal. Lösung wurden 0,52 g 3,4,5-Tribrom-benzoe-säure vom Schmp. 240° (aus verd. Alkohol)¹⁴ erhalten (96% d. Th.).

2,4,6-Tribrom-benzaldehyd

Eliminierung der Aldehydgruppe: 0,343 g (0,001 Mol) dieses Aldehydes⁹ gaben, wie oben mit Kalilauge behandelt und aufgearbeitet, 0,28 g 1,3,5-Tribrombenzol vom Schmp. 120°¹⁵ (90% d. Th.).

Durch Destillation der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung wurden nach dem Verfahren von *Franzen*¹⁶ mittels Quecksilber(II)-chlorid-Lösung 0,034 g Ameisensäure (74% d. Th.) nachgewiesen.

2,3-Dichlor-benzaldehyd

2-Chlor-3-aminotoluol: Aus o-Acettoluid wurde 3-Nitro-2-aminotoluol (Schmp. 97°; 30% d. Th.) hergestellt und in 2-Chlor-3-nitrotoluol (82% d. Th.) übergeführt. Letzteres wurde mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure reduziert, mit NaOH übersättigt und mit Wasserdampf destilliert: Ausb. 86% d. Th. 2-Chlor-3-aminotoluol^{17, 18, 19}.

2,3-Dichlor-benzaldehyd: 30 g 2,3-Dichlor-toluol (in 65proz. Ausb. aus 2-Chlor-3-amino-toluol erhalten)^{17, 19} lieferten, bei Siedehitze allmählich mit 60 g Brom versetzt, wobei die Temp. schließlich auf 230° stieg, nach Hydrolyse mit rauch. Schwefelsäure bei 80°, Aufgießen auf Eis und Destillation mit Wasserdampf 2,3-Dichlor-benzaldehyd vom Schmp. 64°. Ausb. 50% d. Th.

$C_7H_4Cl_2O$ (175,0). Ber. Cl 40,52. Gef. Cl 40,76.

2,3-Dichlor-benzaldoxim: Das auf übliche Weise in 92proz. Ausb. erhaltene Oxim zeigte den Schmp. 121° (aus verd. Alkohol).

$C_7H_5Cl_2NO$ (190,0). Ber. N 7,38. Gef. N 7,47.

2,3-Dichlor-benzalanilin: Durch Erwärmen von 0,5 g Aldehyd, 0,28 g Anilin und 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbad wurden 0,63 g Anil vom Schmp. 49° in gelblichweißen Nadeln erhalten (89% d. Th.).

$C_{13}H_9Cl_2N$ (250,0). Ber. N 5,60. Gef. N 5,66.

¹⁴ A. Reineke, Z. Chem. [2] 5 (= 10), 109 (1869); F. Asinger, J. prakt. Chem. [2] 142, 298 (1935).

¹⁵ W. Koerner, Gazz. chim. ital. 4, 411 (1874).

¹⁶ H. Franzen und G. Greve, J. prakt. Chem. [2] 80, 368 (1909); H. Franzen und F. Egger 83, 323 (1911).

¹⁷ J. B. Cohen und H. D. Dakin, J. Chem. Soc. [London] 79, 1127 (1901).

¹⁸ J. Meisenheimer und E. Hesse, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 1172 (1918); H. H. Hodgson und E. W. Smith, J. Chem. Soc. [London] 1953, 500.

¹⁹ Wynne und Greeves, Proceed. Chem. Soc. No. 154; A. F. Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 27, 456 (1908).

2,3-Dichlorbenzaldehyd-phenylhydrazon: Gelbliche Kristalle, die sich allmählich orangegelb färben, Schmp. 120,5° (aus Alkohol), Ausb. quantit.

$C_{13}H_{10}Cl_2N_2$ (265,1). Ber. N 10,93. Gef. N 10,74.

Disproportionierung: 2,5 g 2,3-Dichlorbenzaldehyd wurden 3 Stdn. mit 40 g 50proz. Kalilauge auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser verdünnt und filtriert: 2,3-Dichlor-benzylalkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 86° (aus Benzol), Ausb. 1,2 g (95% d. Th.).

$C_7H_6Cl_2O$ (177,0). Ber. Cl 40,06. Gef. Cl 40,26.

Durch Ansäuern des Filtrates wurden 1,3 g 2,3-Dichlor-benzoesäure vom Schmp. 165°¹¹ erhalten (95% d. Th.).

2,3-Dichlor-benzoesäure: Aus 0,2 g Aldehyd wurden durch Oxydation mit Silberoxyd (aus 1 g $AgNO_3$) 0,1 g 2,3-Dichlor-benzoesäure vom Schmp. 165°¹¹ erhalten.

2,3-Dichlor-zimtsäure: Aus 1,5 g Aldehyd wurden mit Acetanhydrid und Natriumacetat 1,2 g 2,3-Dichlor-zimtsäure vom Schmp. 230° (korr.) (aus Alkohol) erhalten (64,5% d. Th.).

$C_9H_6Cl_2O_2$. Ber. Molgew. 217. Gef. Molgew. 218 (durch Titration).

2,3-Dichlor- α,β -dihydrozimtsäure: 0,7 g vorstehender Säure liefern nach Bromanlagerung in Chloroformlösung (Dauer 4 Tage) und Kristallisation aus Äther-Petroläther Kristalle vom Schmp. 198° (unter Zers.)²⁰.

$C_9H_6Br_2Cl_2O_2$ (376,8). Ber. Cl 18,82, Br 42,41. Gef. Cl 19,06, Br 41,96.

6-Nitro-2,3-dichlor-benzaldehyd: 10 g 2,3-Dichlor-benzaldehyd wurden in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit einem Gemisch von 6 g Salpetersäure ($d = 1,48$) und 12 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei durch Kühlung unterhalb 25° gehalten wurde. Durch Aufgießen auf Eis, Filtrieren und Kristallisation aus Alkohol wurden 5,8 g Nitroaldehyd vom Schmp. 86,5° erhalten.

$C_7H_3Cl_2NO_3$ (219,9). Ber. N 63,67. Gef. N 64,0.

4,5,4',5'-Tetrachlorindigo: 0,44 g Nitroaldehyd in 10 ccm Aceton gelöst und unter Kühlung mit 30 ccm 1proz. NaOH versetzt, lieferten einen blauschwarzen Farbstoff, der abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde.

$C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$ (400,1). Ber. N 7,0. Gef. N 6,9.

Eliminierung der Aldehydgruppe: 0,55 g Nitroaldehyd wurden mit 40 g 50proz. KOH 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Verdünnen, Ausäthern und Abdampfen ergaben sich 0,45 g 3,4-Dichlor-nitrobenzol vom Schmp. 43° (aus Alkohol)¹² (94% d. Th.). Die alkal. Lösung lieferte nach Ansäuern mit Phosphorsäure und Destillation mit Wasserdampf ein Destillat, das 20 ccm 0,1 n-NaOH zur Neutralisation verbrauchte, entsprechend 80% d. Th., bezogen auf Ameisensäure.

²⁰ F. Böck und G. Lock, Chem. Fabrik 7, 406 (1934).