

51. Gunther Lock: Ein Beitrag zur Frage der „sterischen Hinderung“ bei Reaktionen aromatischer Aldehyde.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 13. Januar 1939.)

Es ist seit langem bekannt, daß die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe durch andere im Molekül vorhandene Substituenten so stark herabgesetzt werden kann, daß mit keinem der üblichen Ketonreagenzien eine Umsetzung erzielt wird¹⁾. Hingegen liegen über das Verhalten ähnlich gebauter Aldehyde in dieser Hinsicht nur vereinzelte Angaben vor, da di-*ortho*-substituierte Benzaldehyde wegen ihrer verhältnismäßig schwierigen Zugänglichkeit überhaupt wenig untersucht worden sind¹⁾. S. Reich, R. Salzmann und D. Kawa²⁾ finden bei der Perkinschen Zimtsäure-Synthese des 2,6-Dichlorbenzaldehydes, daß dieser schneller reagiert als Benzaldehyd, während Mesitylaldehyd überhaupt keine Zimtsäure liefert. F. Böck, G. Lock und K. Schmidt³⁾ stellen fest, daß Substituenten wie Chlor und Nitro ganz allgemein die Geschwindigkeit der Perkin-Reaktion erhöhen und daß Mesitylaldehyd unter geeigneten, schärferen Bedingungen, wenn auch nur in geringem Maße, 2,4,6-Trimethyl-zimtsäure gibt. Diese Hemmung kann aber nicht auf räumliche Ursachen zurückgeführt werden, denn Methylgruppen setzen sowohl in *ortho*-, wie auch in *meta*- und *para*-Stellung die Geschwindigkeit der Perkin-Reaktion herab. Hingegen gibt die Claisensche Zimtsäure-ester-Kondensation glatt den 2,4,6-Trimethyl-zimtsäure-ester. Bei 2,6-Dimethyl-benzaldehyd ist es G. Lock und K. Schmidt⁴⁾ nicht gelungen die Perkin-Reaktion durchzuführen. Auch bei der Acetalisierung von Benzaldehyden mit Alkohol und Chlorwasserstoff können E. Fischer und G. Giebe⁵⁾ keine Hemmung beobachten, während die ebenso durchführbare Veresterung von Carbonsäuren als bekanntestes Beispiel „sterischer Hinderung“ gelten kann. Über die Geschwindigkeit der Disproportionierung von Benzaldehyden mit Ätzalkalien liegt eine Angabe von A. Weißberger und R. Haase⁶⁾ vor, nach der *ortho*-substituierte Aldehyde langsamer reagieren, als sich aus den Dissoziationskonstanten der entsprechenden Carbonsäuren ergibt. Di-*ortho*-substituierte Benzaldehyde können, wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, nicht geprüft werden, da diese mit Kalilauge keine Disproportionierung eingehen, sondern die Aldehydgruppe als Ameisensäure abspalten⁷⁾. Einige Angaben über durch Substituenten gehemmte Aldehydreaktionen können vielleicht als Hinweise auf etwaige sterische Behinderungen gelten, z. B. bei der Bildung von Cyanhydrinen⁸⁾, von Indigo- und Pyridin-

¹⁾ vergl. G. Lock, Österr. Chemiker-Ztg. **37**, 159, 167 [1934].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **21**, 217 [1917].

³⁾ Monatsh. Chem. **64**, 399 [1934].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **140**, 229 [1934].

⁵⁾ B. **31**, 545 [1898]; E. Bamberger u. F. Elger, A. **371**, 327 [1909].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **1934**, 535.

⁷⁾ G. Lock, Monatsh. Chem. **55**, 307 [1930]; **62**, 178 [1933]; **64**, 341 [1934]; **67**, 320 [1936]; **68**, 51 [1936]; B. **66**, 1527, 1759 [1933]; **68**, 1505 [1935]; **69**, 2253 [1936].

⁸⁾ G. Heller, B. **46**, 280 [1913]; A. Lapworth u. R. Manske, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2533.

Derivaten⁹), doch ist aus den Angaben nicht genügend darüber zu ersehen.

Im folgenden wird der jetzt leicht zugängliche Pentachlor-benzaldehyd bezüglich der Reaktionsfähigkeit seiner Aldehydgruppe untersucht. Das durch Chlorierung von Toluol mit Sulfurylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Chlorschwefel erhältliche Pentachlor-toluol¹⁰) nimmt bei Schmelztemperatur 2 Atome Chlor auf unter Bildung von Pentachlor-benzalchlorid¹¹) (eine weitere Chlor-Aufnahme findet nicht statt), das nach den Angaben des Dtsch. Reichs-Pat. 243416¹²) mit Schwefelsäure zum Pentachlor-benzaldehyd verseift werden kann. Dieser schmilzt bei 202.5° (korrig.); Lit.-Angabe: 197—199°¹²). Die Darstellung der Bisulfit-Verbindung durch Schütteln des Aldehyds mit Natriumbisulfit-Lösung gelingt anscheinend wegen zu geringer Löslichkeit nicht, erst bei Anwendung einer Benzol-Lösung des Aldehyds ist sie erhältlich. Ebenso ist die Bildung des Anils (Schmp. 187.5°), des Aldoxims (Schmp. 201°) und des Phenylhydrazons (Schmp. 152.5°) ohne merkliche Hemmung durchführbar. Erwähnenswert ist bei diesen Derivaten, daß die Schmelzpunkte tiefer liegen als der des Aldehyds, selbst die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat leicht erhältliche Pentachlor-benzoësäure (Schmp. 208°, korrig., Lit.-Angaben: 199—201¹³)) schmilzt nur wenige Grad höher als der Aldehyd, während bei anderen Chlorbenzaldehyden die Schmelzpunkte der Derivate und insbesondere der entsprechenden Säuren ausnahmslos viel höher liegen, oft bis über 100°, als die der Aldehyde.

Über die Acetalisierung *ortho*-substituierter Aldehyde werden Versuche mit 2,6-Dichlor-benzaldehyd und Pentachlor-benzaldehyd vorgenommen, wobei die noch nicht bekannten Diäthyl-acetale beider erhalten werden. 2,6-Dichlor-benzaldehyd reagiert langsamer als Benzaldehyd (nach E. Fischer und G. Giebe⁵) setzt sich der isomere 2,5-Dichlor-benzaldehyd schneller um als Benzaldehyd), die Ausbeute kann durch Erhöhung der Reaktionsdauer vergrößert werden. Pentachlor-benzaldehyd gibt bei 96-stdg. Kochen etwa 60% d. Th. an Diäthyl-acetal, Benzaldehyd bei 24- bzw. 60-stdg. Kochen 43 bzw. 50%, 2,6-Dichlor-benzaldehyd bei 24- bzw. 96-stdg. Erhitzen 13.6 bzw. 43% Diäthyl-acetal. Die beiden *ortho*-ständigen Chloratome üben also keine wesentliche hemmende Wirkung auf die Acetalbildung mit äthylalkoholischer Salzsäure aus.

Die Umsetzung des Pentachlor-benzaldehyds mit Methyl-magnesiumjodid bzw. Phenyl-magnesiumbromid gelingt, trotz der Schwerlöslichkeit des Aldehyds in Äther und führt zu Methyl-[pentachlor-phenyl]-carbinol bzw. 2,3,4,5,6-Pentachlor-benzhydrol.

Die Perkinsche Zimtsäure-Synthese, die bei Mono-, Di- und Trichlorbenzaldehyden viel rascher verläuft als bei unsubstituiertem Benzaldehyd,

⁹) L. E. Hinkel, F. E. Aryling u. W. H. Morgan, Journ. chem. Soc. London **1932**, 985; **1931**, 1835.

¹⁰) O. Silberrad, Journ. chem. Soc. London **127**, 2677 [1925].

¹¹) G. Lock, B. **66**, 1533 [1933].

¹²) Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **10**, 157; C. **1912** I, 618.

¹³) A. Claus u. A. W. Bücher, B. **20**, 1627 [1887], A. Eckert u. K. Steiner, Monatsh. Chem. **36**, 187 [1915], K. Steiner, Monatsh. Chem. **36**, 827 [1915], O. Silberrad, Journ. chem. Soc. London **127**, 2684 [1925], A. Kirpal u. H. Kunze, B. **62**, 2105 [1929].

geht bei Pentachlor-benzaldehyd nur sehr langsam vor sich, trotz mehrtägiger Dauer wird nur eine Ausbeute von etwa 25% d. Th. erzielt. Diese verringerte Reaktionsfähigkeit ist wahrscheinlich auf die Schwerlöslichkeit des Aldehyds zurückzuführen, denn eine Hemmung durch die *ortho*-Substituenten kommt nach den Ergebnissen der Perkin-Reaktion bei 2,6-Dichlor-benzaldehyd nicht in Betracht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in keinem der untersuchten Fälle eine Verhinderung einer Reaktion der Aldehydgruppe im Pentachlor-benzaldehyd zu beobachten ist.

Beschreibung der Versuche.

Pentachlor-benzaldehyd¹⁴⁾ ist leicht löslich in heißem Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol, Ligroin und Äther. Schmp. 202.5° (korrig.).

0.0606 g Sbst.: 0.1551 g AgCl (Carius).

$\text{C}_7\text{H}_2\text{OCl}_5$. Ber. Cl 63.71. Gef. Cl 63.32.

Bisulfit-Verbindung: Eine gesättigte Benzol-Lösung des Aldehyds wird mit Natriumbisulfit-Lösung geschüttelt, wobei nach einiger Zeit Verfestigung eintritt. Nach dem Absaugen wird mit Wasser, Alkohol und Benzol gewaschen und getrocknet.

0.1035 g Sbst.: 0.1838 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_4\text{SCl}_5\text{Na}$. Ber. Na 6.02. Gef. Na 5.75.

Anil: 3 g Aldehyd werden mit 1 g Anilin auf dem Wasserbad erwärmt. Das erstarrte Reaktionsprodukt wird, aus einem Benzol-Alkohol-Gemisch umkristallisiert, in grünlichen Nadeln vom Schmp. 187.5° (korrig.) erhalten, die in Benzol sehr leicht, in Tetrachlorkohlenstoff weniger und in Alkohol und Ligroin schwer löslich sind. Misch-Schmp. mit dem Aldehyd: 150—170°.

3.209 mg Sbst.: 0.107 ccm N (23°, 739 mm). — 5.761 mg Sbst.: 0.204 ccm N (22°, 740 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NCl}_5$. Ber. N 3.96. Gef. N 3.74, 3.95.

Aldoxim: 1 g Aldehyd wird mit 0.25 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0.19 g Soda in wäßrig-alkoholischer Lösung einige Tage stehengelassen, abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 201° (korrig.) (aus Benzol und aus Ligroin); Misch-Schmp. mit dem Aldehyd: 170°. Das Oxim bildet farblose Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, schwer in Ligroin.

4.296 mg Sbst.: 0.183 ccm N (21°, 738 mm). — 6.706 mg Sbst.: 0.274 ccm N (23°, 738 mm).

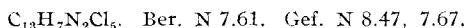
$\text{C}_7\text{H}_2\text{ONCl}_5$. Ber. N 4.78. Gef. N 4.8, 4.58.

Phenylhydrazone: Eine heiß gesättigte Benzol-Lösung des Aldehyds wird mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Beim Erkalten fallen aus Alkohol leicht zu reinigende citronengelbe Nadeln vom Schmp. 152.5° (korrig.) aus, die in Benzol leicht, in Alkohol und Ligroin schwer löslich

¹⁴⁾ Die Darstellung der Bisulfit-Verbindung, des Anils, des Oxims, des Phenylhydrazons des Pentachlor-benzaldehyds und die der Pentachlor-benzoësäure wurde von Ernst Strauch durchgeführt.

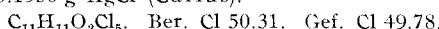
sind. Diese gelben Lösungen färben sich nach einigem Stehenlassen durch Zersetzung rotbraun.

2.235 mg Sbst.: 0.168 ccm N (21°, 738 mm). — 3.311 mg Sbst.: 0.225 ccm N (21°, 738 mm).



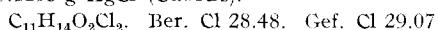
Diäthylacetal: 10 g Aldehyd werden mit 30 ccm Äthylalkohol, der etwa 1.5 Gew.-% Chlorwasserstoff enthält in einer Glasschliff-Apparatur unter Rückfluß und Abschluß von Feuchtigkeit auf dem Wasserbad 96 Stdn. erhitzt, wobei das anfangs ungelöste Ausgangsprodukt bis auf einen geringen Rest allmählich in Lösung geht. Nach Verdünnen mit Wasser wird ausgeäthert und etwa 0.5 g ungelöster Aldehyd abfiltriert. Der Ätherrückstand gibt nach Krystallisation aus Ligroin Pentachlor-benzaldehyd (Schmp. 198°), die Mutterlauge enthält noch weitere Mengen, die durch wiederholtes Umlösen aus niedrig siedendem Petroläther (Merck) abgetrennt werden. Insgesamt werden 2.7 g Aldehyd zurückerhalten. Die Mutterlauge gibt bei freiwilligem Verdunsten 7.5 g (60% d. Th.) farblose Krystalle des Pentachlor-diäthylacetals vom Schmp. 45°, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure und etwas Alkohol wird wieder der Aldehyd zurückgebildet (Schmp. 201.5°).

0.0969 g Sbst.: 0.1950 g AgCl (Carius).



2.6-Dichlor-benzaldehyd-diäthylacetal: 8.75 g 2.6-Dichlor-benzaldehyd werden wie oben mit 30 ccm alkohol. Salzsäure 24 Stdn. erhitzt. Das beim Abkühlen erstarrende Reaktionsprodukt (2.6-Dichlor-benzaldehyd) wird verdünnt, ausgeäthert und der Ätherrückstand mit einer Lösung von 7 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 5 g Kaliumhydroxyd $\frac{1}{2}$ Stde. in der Wärme geschüttelt, schließlich überschüss. Kalilauge zur Lösung des ausgeschiedenen Oxims hinzugefügt und mit Petroläther (niedrig siedend, Merck) 3-mal ausgeschüttelt. Der Petroläther-Rückstand gibt bei der Vakuumdestillation 1.7 g Diäthylacetal (13.6% d. Th.), in Form eines farblosen Öls von aromatischem Geruch vom Sdp.₁₀ 142—144°, das beim Abkühlen mit fester Kohlensäure erstarrt und nach Erweichen bei etwa —1° schmilzt. Beim Schütteln mit verd. Salzsäure tritt sofort Verfestigung zu 2.6-Dichlor-benzaldehyd ein.

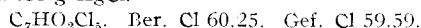
0.1017 g Sbst.: 0.1195 g AgCl (Carius).



Ein ähnlich durchgeführter Versuch, bei dem 96 Stdn. erhitzt wird, gibt eine Ausbeute von 43% d. Th. Diäthylacetal. Zum Vergleich wird auch eine Acetalisierung von Benzaldehyd durchgeführt, die nach 24-stdg. Erhitzen 43% d. Th. an Benzaldehyd-diäthylacetal ergibt.

Pentachlor-benzoesäure: 2.78 g (0.01 Mol) Pentachlor-benzaldehyd werden mit einer Lösung von 1.05 g Kaliumpermanganat und 2 g Soda in $\frac{1}{2}$ l Wasser 7 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, wobei das Permanganat vollständig verbraucht wird. Durch Filtration vom Mangandioxydhydrat und Ansäuern des Filtrats werden 2.1 g Säure erhalten, durch Ausziehen des getrockneten Niederschlags mit Benzol weitere 0.6 g, insgesamt also 2.7 g (90% d. Th.). Schmp. 208° (korrig.).

0.0438 g Sbst.: 0.1055 g AgCl.



Pentachlor-zimtsäure¹⁵⁾: 3.8 g Aldehyd, 1.1 g Natriumacetat und 4.7 g Acetanhydrid werden 60 Stdn. im Ölbad unter Luftabschluß auf 170—180° (im Bade) erhitzt. Nach Ansäuern, Filtrieren und Trocknen wird aus Benzol umkristallisiert, wobei 1.3 g Pentachlor-zimtsäure (30% d. Th.) vom Schmp. 233° (korrig.) erhalten werden.

0.1042 g Sbst.: 0.1301 g CO₂, 0.0188 g H₂O. — 0.0618 g Sbst.: 0.1378 g AgCl.
— 0.1133 g Sbst.: 3.45 ccm 0.1-*n*.KOH.

C₉H₅O₂Cl₅. Ber. C 33.71, H 0.94, Cl 55.35, Mol.-Gew. 320.7.
Gef. „, 34.05, „, 2.02, „, 55.16, „, 328.7.

Methyl-[pentachlor-phenyl]-carbinol: 14 g (0.05 Mol) Aldehyd werden in 120 ccm Äther aufgeschlämmt und mit einer Grignard-Lösung aus 1.5 g Magnesium, 9 g Jodmethyl und 70 ccm Äther versetzt und 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Zersetzung mit verd. Essigsäure wird ausgeäthert und durch Filtration unverbrauchter Aldehyd zurückgewonnen. Die ätherische Lösung wird mit Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und abgedampft. Der Rückstand gibt bei wiederholter Krystallisation aus Alkohol als schwerlösliche Anteile unverbrauchten Aldehyd (3.6 g), während aus den Mutterlaugen durch Fällen mit Wasser 7.3 g Carbinol in farblosen Krystallen vom Schmp. 126° (aus Alkohol) erhalten werden¹⁶⁾.

0.1347 g Sbst.: 0.3269 g AgCl.

C₈H₅OCl₅. Ber. Cl 60.27. Gef. Cl 60.03.

2.3.4.5.6-Pentachlor-benzhydrol: Auf ähnliche Weise wird aus 4 g Brombenzol in 10 ccm Äther, 0.6 g Magnesium-Spänen und 5 g Pentachlor-benzaldehyd in Äther das Benzhydrol hergestellt. Das wie oben erhaltene Rohprodukt wird durch Destillation mit Wasserdampf von überschüss. Brombenzol befreit. Der erstarrende Rückstand wird aus Ligroin und aus Benzol umkristallisiert und schmilzt bei 117°.

0.1054 g Sbst.: 0.2140 g AgCl.

C₁₃H₇OCl₅. Ber. Cl 49.75. Gef. Cl 50.22.

2.3.4.5.6-Pentachlor-benzophenon: 1.5 g des Benzhydrols werden in 10 ccm heißer Essigsäure gelöst und mit einer Lösung von 0.3 g Chromtrioxyd in 1 ccm Eisessig vereinigt. Durch Verdünnen mit Wasser wird das Keton gefällt. Ausb. 1.5 g. Schmp. 154°.

0.094 g Sbst.: 0.1903 g AgCl.

C₁₃H₅OCl₅. Ber. Cl 50.03. Gef. Cl 50.08.

¹⁵⁾ Die Darstellung der Pentachlor-zimtsäure, des Pentachlor-benzhydrols und -benzophenons wurde von Josef Holota, die des Methyl-[pentachlor-phenyl]-carbinols von Erich Böck durchgeführt.

¹⁶⁾ Die Oxydation des Carbinols zum Pentachlor-acetophenon wurde in einer früheren Arbeit beschrieben: G. Lock u. E. Böck, B. **70**, 916 [1937].