

Mitteilung aus dem Laboratorium für Organische Chemie des Moskauer
Chemisch-Technischen Mendelejew-Institutes

Die Darstellung von Benzaldehyd aus Benzalchlorid und Borsäure

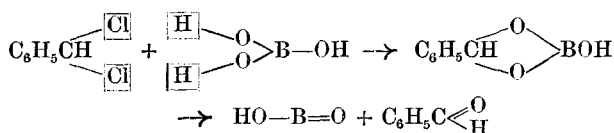
Von J. Makaroff-Semliansky und S. Prokin

Unter Mitwirkung der Studenten W. Iwanowa und B. Iwanow

(Eingegangen am 30. November 1936)

Wir wollen nicht all die zahlreichen Methoden der Darstellung von Benzaldehyd, die in der Literatur verzeichnet sind, auführen. Wir weisen nur darauf hin, daß Benzaldehyd mit guter Ausbeute aus Benzalchlorid und Schwefelsäure gewonnen werden kann¹⁾. Wir unsererseits haben festgestellt, daß 1 Mol Benzalchlorid mit 1,2 Mol Borsäure auf 130—160° erhitzt, HCl abscheidet und mit etwa 85% Ausbeute Benzaldehyd bildet.

Wir vermuten, daß die Reaktion nach einer der nachfolgenden Formeln verläuft.



Es wäre auch möglich, daß der sich bildende Ester durch Wasser verseift würde unter Bildung von Benzaldehyd neben Metabor- und Tetrabor-säure.

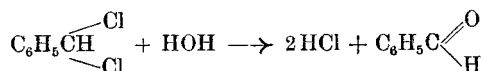
Am leichtesten könnte die Reaktion auf folgende Art erklärt werden. Bei der Erwärmung von Borsäure scheidet sich Wasser ab:

¹⁾ Oppenheim, Ber. 2, 213 (1869); Frdl. Bd. IV, S. 143—145; Enz. Ullmann, Bd. II, S. 301—302.

bei 107°: $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}-\text{BO};$

bei 140°: $4\text{HO}-\text{B}=\text{O} \rightarrow \text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Das hierbei gebildete Wasser verseift dann das Benzalchlorid:



Gegen diese Erklärung der Reaktion spricht aber die Tatsache, daß Benzylchlorid, unter denselben Bedingungen mit H_3BO_3 behandelt, nicht reagiert, sondern unverändert bleibt, während aus der Literatur bekannt ist, daß Benzylchlorid mit Wasser leicht verseift wird unter Bildung von HCl und Benzylalkohol.

Alle unsere Versuche, den Borsäureester des Benzaldehyds zu fassen, der nach dem Typus des Benzaldiacetats gebildet werden könnte, sind ohne Erfolg geblieben. Wahrscheinlich ist dieser außerordentlich unbeständig und zerfällt in Metaborsäure und Benzaldehyd (vgl. Experimentellen Teil).

Wir haben festgestellt, daß Benzaldehyd nicht nur aus reinem Benzalchlorid, sondern auch aus der Mischung von Chloriden, die bei der Chlorierung von Toluol bei hoher Temperatur entsteht, erhalten wird. Das in der Mischung enthaltene Benzylchlorid reagiert nicht mit H_3BO_3 , sondern bleibt unverändert.

Der auf diese Weise erhaltene Benzaldehyd kann sowohl in der Anilinfarbenindustrie wie auch für die Zubereitung von plastischen Massen Verwendung finden.

Es ist ein Vorteil dieser Methode, daß neben Benzaldehyd reiner Chlorwasserstoff erhalten wird. Die Borsäure kann ohne Verluste regeneriert werden.

Experimenteller Teil

Benzaldehyd aus Benzalchlorid und Borsäure

Das Benzalchlorid stellten wir aus Benzaldehyd und PCl_5 nach Henle¹⁾ her.

In einen Rundkolben von 400 ccm Inhalt werden 161 g Benzalchlorid vom Sdp. 206—208° und 74 g Borsäure gegeben.

¹⁾ Henle, Anleitung für das organisch-chemische Praktikum S. 86 (1927).

Der Kolben wird mit einem 70 cm langen Luftkühler versehen, der oben mit 2 Drechselflaschen versehen ist, von denen die erste verkehrt geschaltet ist, damit die in der zweiten enthaltene konz. Schwefelsäure nicht in das Kühlrohr zurücksteigen kann. Das während der Reaktion ausgeschiedene HCl wird durch Wasser absorbiert.

Die Reaktionsmischung wird in einem Metallbade erwärmt; bei 130° schwillt die Masse auf und es beginnt eine reichliche Abscheidung von HCl; am Ende der Reaktion steigert man die Temperatur auf 160°. Die Reaktion dauert 4 Stunden. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Benzaldehyd mittels Toluols ausgeschieden und, auf die gewöhnliche Weise mittels der Bisulfitverbindung gereinigt, getrocknet. Die Ausbeute beträgt 90 g, das sind 85% d. Th.

Gewinnung von Benzaldehyd aus einer Chloridmischung¹⁾

Durch siedendes Toluol wurde ein trockner Strom Chlor solange durchgeleitet, bis die Temperatur der siedenden Flüssigkeit 195° betrug. Die Chlorierung dauert etwa 6 Stunden. Nach dem Abkühlen wird das Chloridgemisch mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und im Vakuum fraktioniert.

Die Fraktion, die bei 96,5—102° unter 5 mm Druck destillierte, wurde gesondert gesammelt.

161 g dieser Fraktion wurden in einem Rundkolben von 400 cm Inhalt abgewogen und mit 74 g Borsäure genau so erhitzt, wie vorstehend beschrieben.

Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde 4-mal mit Äther durchgearbeitet. Der Ätherextrakt wurde mit 40%iger Bisulfitlösung durchgeschüttelt, das Produkt auf einem Büchnertrichter gesammelt und einigemal mit Äther gewaschen. Ausbeute 60 g reiner Benzaldehyd.

Die Ätherlösungen wurden einige Male mit 20%iger Sodaauslösung behandelt und dann über geglühtem Sulfat getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 30 g Benzylchlorid vom Sdp. 179°.

¹⁾ Apparat für Gewinnung von Benzalchlorid, beschrieben bei Gattermann, Die Praxis d. org. Chem. 22. Aufl. S. 95.

Aus der angesäuerten Sodalösung schied Benzoesäure aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 121° schmolz.

Die Ausbeute an Benzaldehyd, auf Benzalchlorid berechnet, betrug 89% d. Th.

Reaktion zwischen Benzylchlorid und Borsäure

Das Erhitzen des Benzylchlorids mit Borsäure wurde in demselben Apparate, der zur Gewinnung von Benzaldehyd diente, durchgeführt. Auf 57 g Benzylchlorid, Sdp. $179-182^{\circ}$, wurden 25 g Borsäure genommen. Es wurde während 6 Stdn. auf $130-180^{\circ}$ erhitzt. Die abgekühlte Mischung wurde einige Male mit Äther extrahiert.

Der Äther hinterließ nach dem Trocknen über geglühtem Sulfat 52 g einer beweglichen Flüssigkeit, die zwischen 179° bis 182° destillierte; es war unverändertes Benzylchlorid.

Reaktion zwischen Borsäure und Benzaldehyd

Ein Würtzkolben, der eine Mischung von 53 g Benzaldehyd und 15 g Borsäure enthielt und mit einem Liebig-Kühler verbunden war, wurde im Metallbade bei $130-140^{\circ}$ und bei 60—70 mm Enddruck erhitzt. Die Borsäure ging nach und nach in Lösung, in die Vorlage destillierten Wasser und Benzaldehyd.

Nachdem die letzten Tropfen Benzaldehyd übergegangen waren, wurde die im Kolben verbliebene krystallinische glasähnliche Masse im Vakuum abgekühlt und analysiert. Es war ein Gemisch von Meta- und Tetraborsäure.

Zusammenfassung

Durch Erhitzen mit Borsäure auf $130-160^{\circ}$ kann man in einem Gemische von Benzyl-, Benzal- und Benzotri-chlorid Benzylchlorid von Benzal- und Benzotri-chlorid trennen.

Benzalchlorid geht dabei mit guter Ausbeute in Benzaldehyd über, während die Borsäure vollständig regeneriert wird.

Diese Methode kann als technische Methode zur Darstellung von Benzaldehyd dienen; sie fordert im Vergleich zu andern Methoden keine große Apparatur.

Der bei der Reaktion entstandene Chlorwasserstoff kann als Salzsäure nutzbar gemacht werden.