

WO₃ wird mit der Lösung von LiAlH₄ schnell tiefblau. Nach dem Röntgendiagramm liegt H_{0.1}WO₃ vor, das ebenfalls mit naszierendem und atomarem Wasserstoff entsteht. H₂WO₄ gibt mit LiAlH₄ ein Hydroxyd der Formel WO_{2.82} · xH₂O, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Sofortige Reaktion unter Farbänderung zeigen die Oxyde GeO₂, TiO₂, V₂O₅, Nb₂O₅, U₃O₈ und MnO₂. Die Arbeiten mit diesen und weiteren Oxyden sind im Gange.

Diäthyl-aluminiumhydrid (C₂H₅)₂AlH³) reagiert als reine Flüssigkeit nicht mit MoO₃, WO₃ und V₂O₅. In absolut ätherischer Lösung ist auch hier eine Farbänderung zu beobachten. Es ist aber weit weniger reaktionsfähig als LiAlH₄. So wird MoO₃ blau, doch zeigt das blaue Produkt noch die unveränderten Reflexe von MoO₃. Ebenso verhalten sich WO₃ und V₂O₅. Weitere Versuche werden ausgeführt.

Eingeg. am 31. Juli 1952 [Z 41]

Darstellung von Aldehyden durch Reduktion von Carbonsäure-N-methylaniliden mit Lithiumaluminiumhydrid

Von Prof. Dr. F. WEYGAND und Dipl.-Chem. G. EBERHARDT

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

In Fortsetzung der Untersuchung von F. Weygand und D. Tietjen⁴) über die Reduktion von Carbonsäureamiden sekundärer Amine (Dimethylamin, Piperidin) mit LiAlH₄ zu Aldehyden stellten wir fest, daß zwar mit o-Phthalsäure-bis-dimethylamiden eine gute Ausbeute an o-Phthalaldehyden zu erzielen ist, daß aber Dimethylamide in anderen Fällen wenig befriedigende Resultate lieferten. Immerhin gelang es L. Birkofer und A. Birkofer⁵), nach dem angegebenen Verfahren den Phenazin-1-aldehyd zu erhalten.

Wir fanden inzwischen, daß die Verwendung der Carbonsäure-N-methylanilide eine Reduktion im gewünschten Sinne bei den bisher untersuchten Beispielen ermöglichte: R · CO · N(CH₃)Ph → R · CHO. Die Ausbeuten an Aldehyden lagen zwischen 50 und 75 % d.Th., ber. auf die Methylanilide. Wir hydrierten 10proz. Lösungen der Methylanilide in reinem Tetrahydrofuran (zuletzt über LiAlH₄ destilliert) mit 1/4 bis 1/2 Mol LiAlH₄ pro Methylanilid-Gruppe bei 0°. In manchen Fällen wurde das LiAlH₄ in fester Form zugegeben, wobei bis zum beendeten Eintragen in Eis-Kochsalz gekühlt und sodann bei 0° gehalten wurde. Die optimale Reaktionsdauer wurde ermittelt. Falls das zu reduzierende Methyl-

anilid noch Funktionen mit aktivem Wasserstoff enthält, ist die äquivalente Menge LiAlH₄ mehr zu verwenden.

In Tabelle 1 sind die bisherigen Resultate aufgeführt. Man ersieht, daß sich auf die angegebene Weise aliphatische Mono- und Dialdehyde, Oxyaldehyde, aromatische und heterocyclische Aldehyde leicht darstellen lassen. Es ist zu erwarten, daß die neue Arbeitsweise auch zur Gewinnung optisch aktiver Aldehyde, z. B. von Oxyaldehyden, Oxydialdehyden (L-Äpfelsäure-dialdehyd⁶)) dienen kann. Entsprechende Versuche sind im Gange. Eine ausführliche Mitteilung wird später an anderer Stelle erfolgen.

Es sei in diesem Zusammenhang auf eine soeben erschienene Veröffentlichung von G. Wittig und P. Hornberger⁷) hingewiesen, in der über die Gewinnung von ungesättigten Aldehyden durch Reduktion der Diphenylenamide (sek. Amin: Carbazol) mit LiAlH₄ berichtet wird.

Methylanilid der	Dargestellt nach Verfahren*)	Fp.	Aldehyd	Ausb.	Isol. als	Fp.	Reaktionsdauer
Essigsäure	e	102°	Acetaldehyd	67%	Dinitrophenylhydrazon	163°	3 h
Bernsteinsäure	b, d	157°	Succinaldehyd	68%	Dinitrophenylhydrazon	267°	12—15 h
D,L-Äpfelsäure	c	163°	D,L-Äpfelsäure-dialdehyd	75%	Dinitrophenylhydrazon	269° (Zers.)	12—15 h
Benzoesäure	a	60°	Benzaldehyd	68%	Dinitrophenylhydrazon	235°	10 h
Salicylsäure	c	113°	Salicylaldehyd	54%	Dinitrophenylhydrazon	248°	10 h
o-Phthalsäure	b	181°	o-Phthalaldehyd	70%	Dinitrophenylhydrazon	270°	24 h
4,5-Dimethoxy-o-phthalsäure	b	203°	4,5-Dimethoxy-o-phthalaldehyd	gut	**)		***)
Nicotinsäure	a	Kp ₁₂ : 210°	Nicotinaldehyd	65%	Phenylhydrazon	158°	10 h

Tabelle 1

Durch Reduktion von N-Methylaniliden mit LiAlH₄ erhaltene Aldehyde

*) Verfahren zur Darstellung der Methylanilide: a) Säurechlorid + Methylanilin in Benzol + Pyridin. b) Säure + Methylanilin längere Zeit auf 200—230° erhitzen; dabei Wasser abdestillieren. c) Ester + Hal · Mg · N(CH₃) · Ph. d) Säure + Trifluoressigsäureanhydrid, sodann + Methylanilin. e) Säureanhydrid + Methylanilin.

***) Isoliert als Kondensationsprodukt mit Glyoxal: 2,3-Dioxy-6,7-dimethoxynaphthochinon-1,4, Fp 268°.

***) Optimum noch nicht ermittelt.

Eingeg. am 4. August 1952 [Z 42]

³) Herrn Prof. Dr. K. Ziegler danken wir herzlich für die Überlassung des Diäthyl-aluminiumhydrids.

⁴) Chem. Ber. 84, 625 [1951]. ⁵) Ebenda 85, 286 [1952].

⁶) A. Stoll, B. Becker u. E. Jucker, Helv. chim. Acta 35, 1263 [1952], erhielten kürzlich erstmals den D,L-Äpfelsäure-dialdehyd ausgehend von Furan. ⁷) Liebigs Ann. Chem. 577, 11 [1952].

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Bonn

am 1. Juli 1952

F. SEEL, Würzburg: Die Chemie des Nitrosyl- und Nitryl-Ions¹).

Der Vortr. gab eine ausführliche Darstellung der Chemie der Ionen NO⁺ („Nitrosyl-Ion“) und NO₂⁺ („Nitryl-Ion“), welche die gleiche Elektronenkonfiguration besitzen wie die Molekeln CO und CO₂. Insbes. in flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel lassen sich viele Umsetzungen mit Nitrosyl- und Nitryl-Verbindungen ausführen, welche als Reaktionen des NO⁺- und NO₂⁺-Ions zu deuten sind. Durch doppelte Umsetzung von NO[SbCl₆] und NO₂[SbCl₆] mit entspr. Tetramethylammonium-Salzen ließen sich der Methylester der Nitrosylschwefelsäure, NO[SO₃OCH₃], die Nitrosylsalze von Alkyl- und Arylsulfonsäuren, NO[SO₃R], sowie Nitrylperchlorat, NO₂[ClO₄], und Nitrylfluorborat, NO₂[BF₄], darstellen. (Dinitrosylsulfat, (NO)₂[SO₄], ist eine unbeständige Verbindung, welche in N₂O₃ und Dinitrosylpyrosulfat, (NO)₂[S₂O₇], zerfällt.) Eine neue präparative Darstellungsmethode für

¹) Vgl. diese Ztschr. 61, 44 [1949]; 62, 457 [1950].

Dirhodan beruht auf der Umsetzung einer Lösung von KSCN in flüss. Schwefeldioxyd mit Nitrosylchlorid und nachfolgender Zersetzung des zunächst gebildeten Nitrosylrhodanids, NO · SCN.

Eine interessante Rolle in der Chemie des Nitrosyl-Ions spielen nach Untersuchungen des Vortr. das Nitrosylnitrat, NO · NO₃, und das Dinitrosyl-peroxyd, (NO)₂O₂, welche bei Normaltemperatur ein Gleichgewicht mit dem isomeren Distickstofftetroxyd, O₂N · NO₂, bilden. Das Nitrosylnitrat ist dafür verantwortlich zu machen, daß sich N₂O₄ bei vielen Umsetzungen so verhält wie ein gemischtes Anhydrid aus salpetriger und Salpeter-Säure. Das gelbe Dinitrosylperoxyd bildet sich als Primärprodukt bei der Umsetzung von Stickoxyd mit Sauerstoff. (Beim Einleiten von NO in flüss. Sauerstoff fällt es gemeinsam mit N₂O₃ als grüner Niederschlag aus.)

Schließlich wurde auf die Bedeutung des Nitrosyl-Ions in der Chemie der wäßrigen Lösungen hingewiesen. Nahezu sämtliche Reaktionen der salpetrigen Säure, wie z. B. deren Veresterung, Nitrosierungen (einschl. der Diazotierungen) und deren Oxydationsleistungen, sind als Reaktionen des Nitrosyl-Ions zu betrachten.

S. [VB 395]