

FRIEDRICH WEYGAND und HANS JÜRGEN BESTMANN

Homologe Aldehyde aus Carbonsäuren

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin,
Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 12. November 1958)

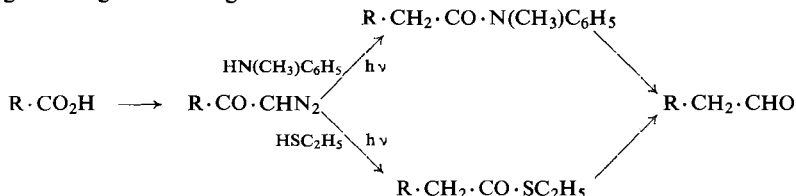
Bei der durch Lichteinstrahlung bewirkten Wolffschen Umlagerung von Diazoketonen in Gegenwart von *N*-Methylanilin bzw. Äthylmercaptan entstehen die *N*-Methylanilide bzw. die Thiolester der homologen Säuren. Die *N*-Methylanilide lassen sich mit Lithiumaluminiumhydrid, die Thiolester mit Raney-Nickel in die homologen Aldehyde überführen.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Darstellung homologer Verbindungen aus Carbonsäuren¹⁾ berichten wir heute über zwei Methoden zum Aufbau homologer Aldehyde.

Unterwirft man Diazoketone der Photolyse²⁾ in Gegenwart von *N*-Methylanilin, so erhält man die *N*-Methylanilide der homologen Säuren, die dann durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid³⁾ in die Aldehyde übergeführt werden können.

Ferner lassen sich Diazoketone durch Belichtung in Gegenwart von Äthylmercaptan in die Thiolester der homologen Säuren umlagern, die bei der Behandlung mit nicht-desaktiviertem Raney-Nickel bei Anwesenheit von Dianilinoäthan die leicht durch Säuren zerlegbaren 1,3-Diphenyl-tetrahydroimidazolderivate der entsprechenden Aldehyde ergeben⁴⁾.

Für die Darstellung homologer Aldehyde aus Carbonsäuren ergeben sich somit folgende allgemeine Wege:



Aus Dicarbonsäuren erhält man auf diese Weise homologe Dialdehyde.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Propionsäure-N-methylanilid*: 5 g *Diazo-aceton* wurden in 160 ccm absol. Benzol gelöst und nach Zugabe von 15 g *N-Methylanilin* 3 Tage mit einer wassergekühlten Labortauchlampe unter Rühren belichtet. Dabei wurde die Lampe alle 12 Stdn. von einem braunen

¹⁾ F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. **88**, 1988 [1955]; **90**, 1230 [1957]; F. WEYGAND, H. J. BESTMANN, H. ZIEMANN und E. KLIEGER, Chem. Ber. **91**, 1043 [1958].

²⁾ L. HORNER, E. SPIETSCHKA und A. GROSS, Liebigs Ann. Chem. **573**, 17 [1951]; L. HORNER und E. SPIETSCHKA, Chem. Ber. **85**, 225 [1952].

³⁾ F. WEYGAND, G. EBERHARDT, H. LINDEN, F. SCHÄFER und I. EIGEN, Angew. Chem. **65**, 525 [1953].

⁴⁾ H. J. BESTMANN und H. SCHULZ, Chem. Ber. **92**, 530 [1959], nachstehend.

Belag gesäubert. Anschließend wurde das Benzol abdestilliert und ebenso das *N*-Methylanilin i. Ölpumpenvak. Beim Abkühlen und Reiben kristallisierte die Verbindung aus dem dunklen Rückstand. Schmp. 57–59° (aus Diisopropyläther) (Lit.⁵⁾: 58.5°); Ausb. 4.4 g (45 % d. Th.).

$C_{10}H_{13}NO$ (163.2) Ber. C 73.58 H 8.05 N 8.58 Gef. C 74.20 H 7.87 N 8.52

2. *Propionaldehyd*: Die Reduktion der vorstehenden Verbindung wurde in absol. Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit $\frac{1}{2}$ Mol. $LiAlH_4$ ausgeführt (30 Min.). Ausb. 65 % d. Th., als Dinitrophenylhydrazon isoliert, Schmp. 155° (aus Äthanol) (Lit.⁶⁾: 155°).

$C_6H_{10}N_4O_4$ (238.2) Ber. C 45.38 H 4.23 N 23.52 Gef. C 45.46 H 4.22 N 23.77

3. *Phenylessigsäure-N-methylanilid*: Darstellung analog 1. aus Diazo-acetophenon. Sdp._{0.001} 121°, gelbliches Öl, Ausb. 77 % d. Th.

$C_{15}H_{15}NO$ (225.3) Ber. C 79.97 H 6.71 N 6.22 Gef. C 79.87 H 6.66 N 6.65

Reduktion zum Phenylacetaldehyd vgl. l.c.³⁾.

4. *Hydrozimtsäure-N-methylanilid*: Darstellung analog 1. aus *1-Phenyl-3-diazo-aceton*, Sdp._{0.02} 157–158°, Ausb. 80 % d. Th., gelbes Öl, das im Eisschrank nach mehreren Monaten kristallisierte, Schmp. 38–40°.

$C_{16}H_{17}NO$ (239.3) Ber. C 80.30 H 7.16 N 5.85 Gef. C 80.29 H 7.21 N 6.24

Reduktion zum Hydrozimtaldehyd vgl. l.c.³⁾.

5. *Thiopropionsäure-S-äthylester*: 5 g *Diazo-aceton* wurden mit 9 ccm *Äthylmercaptan* in 350 ccm absol. Äther bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (etwa 8 Stdn.) unter gutem Rühren belichtet. Sdp.₆₀ 160–165°, Ausb. 4.7 g (67 % d. Th.).

$C_5H_{10}OS$ (118.2) Ber. C 50.81 H 8.53 S 27.13 Gef. C 50.85 H 8.78 S 27.02

Reduktion dieses und der nachfolgend beschriebenen Thiolester vgl. l.c.⁴⁾.

6. *Phenyl-thioessigsäure-S-äthylester*: Darstellung analog 5. aus *Diazo-acetophenon* in absol. Benzol; Sdp._{0.2} 81°, schwach gelb, Ausb. 68 % d. Th.

$C_{10}H_{12}OS$ (180.2) Ber. C 66.66 H 6.71 S 17.80 Gef. C 66.57 H 6.88 S 17.30

7. *Hydro-thiozimtsäure-S-äthylester*: Darstellung analog 5. aus *1-Phenyl-3-diazo-aceton* in Benzol; Sdp._{0.7} 103°, hellgelbes Öl, Ausb. 76 % d. Th.

$C_{11}H_{14}OS$ (194.3) Ber. C 68.00 H 7.26 S 16.50 Gef. C 68.13 H 6.98 S 16.01

8. *α -Naphthyl-thioessigsäure-S-äthylester*: Aus *α -Naphthoyl-diazomethan*⁷⁾ analog 5. in absol. Benzol; Sdp._{0.001} 131°, hellgelb, Ausb. 62.5 % d. Th.

$C_{14}H_{14}OS$ (230.3) Ber. C 73.01 H 6.13 Gef. C 73.63 H 6.30

9. *Dithiokorksäure-S.S'-diäthylester*⁸⁾: Aus 7.7 g *1.8-Bis-diazo-octandion-(2.7)*⁹⁾ in 300 ccm Benzol und 20 ccm Petroläther durch 20stdg. Belichten (Temp. 0–5°) unter sehr langsamem Zutropfen von 7.2 ccm *Äthylmercaptan* in 20 ccm Benzol bei Belichtungsbeginn. Sdp._{0.003} 135–137°, Ausb. 5.5 g (52 % d. Th.). Es hinterbleibt ein beträchtlicher dunkelbraun gefärbter Destillationsrückstand. Die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden, da bei jeder Destillation erneute teilweise Zers. eintrat. Der durch potentiometrische Titration mit Brom⁴⁾ bestimmte Reinheitsgrad nach der ersten Fraktionierung betrug 90 %.

⁵⁾ L. M. NORTON und A. W. ALLEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1995 [1885].

⁶⁾ O. L. BRADY und C. V. ELSMIE, Analyst **51**, 77 [1925].

⁷⁾ F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 200 [1935].

⁸⁾ Versuch ausgeführt von Herrn H. SCHULZ.

⁹⁾ J. WALKER, J. chem. Soc. [London] **1940**, 1304.