

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)

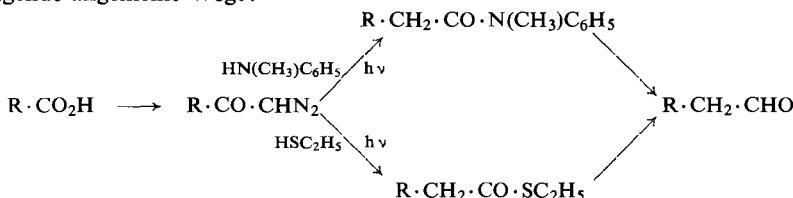
Bei der durch Lichteinstrahlung bewirkten Wolffschen Umlagerung von Diazo-ketonen in Gegenwart von *N*-Methylanilin bzw. Äthylmercaptan entstehen die *N*-Methylanilide bzw. die Thioester der homologen Säuren. Die *N*-Methylanilide lassen sich mit Lithiumaluminiumhydrid, die Thioester mit Raney-Nickel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

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Darstellung homologer Verbindungen aus Carbonsäuren<sup>1)</sup> berichten wir heute über zwei Methoden zum Aufbau homologer Aldehyde.

Unterwirft man Diazoketone der Photolyse<sup>2)</sup> in Gegenwart von *N*-Methylanilin, so erhält man die *N*-Methylanilide der homologen Säuren, die dann durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid<sup>3)</sup> 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 ergeben<sup>4)</sup>.

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 Std. von einem braunen

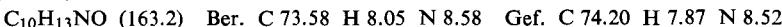
1) F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. **88**, 1988 [1955]; **90**, 1230 [1957];  
F. WEYGAND, H. J. BESTMANN, H. ZIEMANN und E. KLEIGER, Chem. Ber. **91**, 1043 [1958].

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

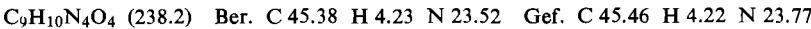
<sup>3)</sup> F. WEYGAND, G. EBERHARDT, H. LINDEN, F. SCHÄFER und I. EIGEN, Angew. Chem. 65, 525 [1953].

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

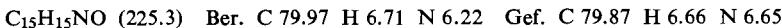
Belag gesäubert. Anschließend wurde das Benzol abdestilliert und ebenso das *N*-Methylanilin i. Ölpumpenvak. Beim Abkühlen und Reiben kristallisierte die Verbindung aus dem dunklen Rückstand. Schmp. 57–59° (aus Diisopropyläther) (Lit.<sup>5)</sup>: 58.5°); Ausb. 4.4 g (45 % d. Th.).



2. *Propionaldehyd*: Die Reduktion der vorstehenden Verbindung wurde in absolut. Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit 1/2 Mol. *LiAlH*<sub>4</sub> ausgeführt (30 Min.). Ausb. 65 % d. Th., als Dinitrophenylhydrazone isoliert, Schmp. 155° (aus Äthanol) (Lit.<sup>6)</sup>: 155°).

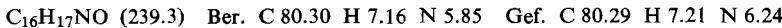


3. *Phenylessigsäure-N-methylanilid*: Darstellung analog 1. aus *Diazo-acetophenon*. Sdp.<sub>0.001</sub> 121°, gelbliches Öl, Ausb. 77 % d. Th.



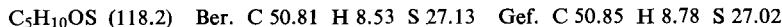
Reduktion zum Phenylacetaldehyd vgl. l. c.<sup>3)</sup>.

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



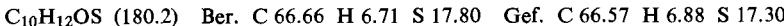
Reduktion zum Hydrozimaldehyd vgl. l. c.<sup>3)</sup>.

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

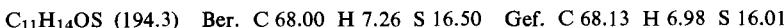


Reduktion dieses und der nachfolgend beschriebenen Thioester vgl. l. c.<sup>4)</sup>.

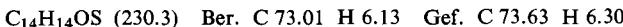
6. *Phenyl-thioessigsäure-S-äthylester*: Darstellung analog 5. aus *Diazo-acetophenon* in absolut. Benzol; Sdp.<sub>0.2</sub> 81°, schwach gelb, Ausb. 68 % d. Th.



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



8. *α-Naphthyl-thioessigsäure-S-äthylester*: Aus *α-Naphthoyl-diazomethan*<sup>7)</sup> analog 5. in absolut. Benzol; Sdp.<sub>0.001</sub> 131°, hellgelb, Ausb. 62.5 % d. Th.



9. *Dithiokorksäure-S,S'-diäthylester*<sup>8)</sup>: Aus 7.7 g *1,8-Bis-diazo-octandion-(2,7)*<sup>9)</sup> in 300 ccm Benzol und 20 ccm Petroläther durch 20 stdg. Belichten (Temp. 0–5°) unter sehr langsamem Zutropfen von 7.2 ccm *Äthylmercaptopan* in 20 ccm Benzol bei Belichtungsbeginn. Sdp.<sub>0.003</sub> 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 Brom<sup>4)</sup> bestimmte Reinheitsgrad nach der ersten Fraktionierung betrug 90 %.

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

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

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

8) Versuch ausgeführt von Herrn H. SCHULZ.

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