

stoff abgespalten. Die sich beim Erkalten abscheidenden Kristalle wurden abgepreßt und nach dem Waschen mit Petroläther aus Eisessig und Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (46.5% d. Th.) 2,3-Diphenyl-inden vom Schmp. 110°; der Misch-Schmp. mit einem nach VALLETTE³⁾ dargestellten Präparat blieb unverändert.

1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetraphenyl-äthan (XIII): 10 g Benzophenonazin (IXc) wurden, wie bei IXa beschrieben, in Azo-[dichlor-diphenyl-methan] (Xc) übergeführt, das schon bei Zimmer-temperatur Stickstoff abzuspalten beginnt. Man gab nach dem Verjagen des überschüssigen Chlors 40 ccm Petroläther zu und filtrierte nach einiger Zeit das Dichlortetraphenyläthan (XIII) ab. Ausb. 9.5 g (85% d. Th.). Schmp. 180° (aus Benzol/Petroläther).

Die Überführung in 9,10-Diphenyl-phenanthren (XIV) ist von SCHMIDLIN⁷⁾ beschrieben worden.

MAX SCHMIDT und ARNOLD NORDWIG¹⁾

Abstufung des Reduktionsvermögens von Doppelhydriden des Typs LiXH_4

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Januar 1958)

Herrn Professor W. Graßmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wurde versucht, auf reaktionskinetischem Wege das relative Reduktionsvermögen von Komplexen des Lithiumhydrids mit Wasserstoffverbindungen von Elementen der 3. Hauptgruppe des Periodensystems quantitativ zu ermitteln. Dabei konnten die Verbindungen Lithiumboranat, Lithiumalanat und Lithiumgallanat in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit bzw. ihrem Reduktionsvermögen gegenüber Cyclopentanon und Aceton in Diäthyläther und Tetrahydrofuran quantitativ gegeneinander abgestuft werden. — Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Stöchiometrie der Reduktion von Carbonylverbindungen mit Doppelhydriden sowie die Empfindlichkeit einer Reihe von Nachweisreaktionen für diese Hydride quantitativ ermittelt.

Seit der Entdeckung des Lithiumalanates im Jahre 1947²⁾ hat sich die präparative Hydridchemie sehr rasch entwickelt. So wurden in wenigen Jahren eine große Anzahl neuer Hydride und Doppelhydride entdeckt, deren Eigenschaften bald das Interesse weiter Zweige der Chemie erregten (vgl. u. a. l. c.³⁾).

Nachdem über Theorie, Darstellung und Anwendung der Hydride in einer großen Zahl von Veröffentlichungen und Patentschriften berichtet wurde und wird, erscheint es zunächst verwunderlich, daß über die hervorstechendste Eigenschaft dieser Verbindungen, ihr Reduktionsvermögen, bis jetzt nur rein qualitative Aussagen be-

¹⁾ Diplomarbeit A. NORDWIG, Univ. München 1957.

²⁾ A. E. FINHOLT, A. C. BOND jr. und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1199 [1947].

³⁾ E. WIBERG, Angew. Chem. **65**, 16 [1953].

kannt wurden. Das gilt besonders für die auf dem Gebiet der organischen Synthese so bedeutungsvoll gewordenen Doppelhydride. So heißt es z. B. in dem zusammenfassenden Werk von N. G. GAYLORD⁴⁾ auf S. 102: „Lithiumboranat ist . . . ein schwächeres Reduktionsmittel als Lithiumalanat.“ Das gleiche wird von Lithiumgallanat auf S. 203 berichtet. Wieviel schwächer aber reduzieren diese komplexen Metallhydride als Lithiumalanat? Wie unterscheidet sich das Reduktionsvermögen von Lithiumboranat und Lithiumgallanat untereinander?

Der naheliegende Versuch, das Redoxpotential als quantitatives Maß des Reduktionsvermögens der Hydride zu bestimmen, war bis jetzt nicht erfolgreich, weil Hydride nicht wasserbeständig sind und die Potentialmessungen daher in organischen Lösungsmitteln, etwa in Äther, durchgeführt werden müssen. Solche potentiometrischen Messungen im organischen Solvens bereiten aber große Schwierigkeiten und sind fast noch unbekannt. Alle bisherigen Versuche in dieser Richtung scheiterten an der starken Polarisierung der Elektroden.

Aus diesen Gründen hatten wir uns die Aufgabe gestellt, auf reaktionskinetischem Wege zu quantitativen Aussagen über das Reduktionsvermögen von Doppelhydriden zu gelangen.

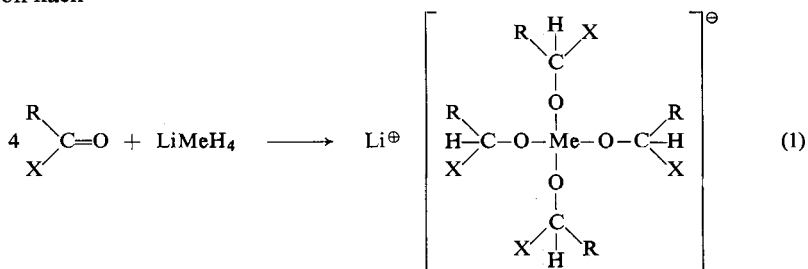
Gibt man einer reduzierbaren Verbindung Gelegenheit, mit zwei verschiedenen Reduktionsmitteln unterschiedlichen Reduktionsvermögens gleichzeitig zu reagieren, dann wird das schwächere Reduktionsmittel in geringerem Maße, das kräftigere Reduktionsmittel aber in stärkerem Maße angreifen, vorausgesetzt, daß nicht durch besondere Umstände, wie sterische Hinderung oder dgl., verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt werden. Die Übertragung dieses Gedankengangs auf das erwähnte Problem der Hydridchemie läßt sich etwa so auswerten, daß man in einem organischen Lösungsmittel wie Diäthyläther oder Tetrahydrofuran vier Moll. einer Carbonylverbindung mit einem Gemisch von je einem Mol. zweier Hydride der Zusammensetzung $\text{Me}^I\text{Me}^{III}\text{H}_4$ umsetzt und das ätherunlösliche Zwischenprodukt (s. unten) abtrennt. Die klare Lösung enthält das nicht verbrauchte Hydrid, das quantitativ auf seine Zusammensetzung hin untersucht werden kann. Daraus läßt sich dann die Zusammensetzung der verbrauchten Hydridmenge und so eine quantitative Abstufung des Reduktionsvermögens oder wenigstens der Reaktionsgeschwindigkeit ableiten. Untersucht man auf diese Weise nicht nur ein „Paar“ von Hydriden, sondern mehrere Gemische, so kann erhofft werden, eine Tabelle der relativen Reduktionskraft dieser Hydride zu gewinnen. Es darf dabei aber nicht übersehen werden, daß diese Meßgrößen des Reduktionsvermögens nur beschränkten Wert haben und nicht mit der allgemein gültigen Größe des Redoxpotentials vergleichbar sind. Es kann sich bei der angegebenen Arbeitsweise naturgemäß nur um eine relative Zuordnung von Werten handeln, die für die praktische Arbeit aber von erheblicher Bedeutung sein kann.

STÖCHIOMETRIE DER REAKTION VON HYDRIDEN MIT CARBONYLVERBINDUNGEN

Voraussetzung für die Durchführung der geplanten Versuche war die genaue Kenntnis der Stöchiometrie der Reaktionen zwischen Hydriden und Carbonyl-

⁴⁾ N. G. GAYLORD, Reduction with Complex Metal Hydrides, Interscience Publishers, New York 1956.

verbindungen. Die meisten Arbeiten^{5,6)} u.v.a. gehen von der Annahme aus, daß die Reduktion nach



verläuft. Die anschließende Hydrolyse des unlöslichen Komplexes liefert dann primäre (X=H) oder sekundäre (X=R) Alkohole. Das stöchiometrische Verhältnis der reagierenden Partner wurde allerdings nie quantitativ untersucht.

Zunächst mußte nun experimentell geklärt werden, ob das Verhältnis Keton bzw. Aldehyd:Hydrid bei der Reduktion tatsächlich genau 4:1 ist, ob also alle 4 Hydridionen des Doppelhydrids „gleichberechtigt“ reduzieren können oder ob bei den untersuchten Carbonylverbindungen sterische Schwierigkeiten eine Rolle spielen. Zu diesem Zweck wurden ätherische Lösungen von Carbonylverbindungen und Hydriden unter Feuchtigkeitsausschluß im Mol.-Verhältnis 4:1 zusammengerrührt und nach beendeter Reaktion auf überschüssige Carbonylverbindung bzw. nichtverbrauchtetes Hydrid geprüft.

Bei der Reaktion bildet sich unter Wärmeentwicklung augenblicklich ein weißer, voluminöser Niederschlag, der sich rasch absetzt und gut abzentrifugiert werden kann. Das Verhältnis Carbonylverbindung : Hydrid = 4:1 und damit der Verlauf der Reduktion nach Gl. (1) konnte für Cyclopentanon, Cyclohexanon, Benzaldehyd, Acetaldehyd und Aceton einerseits und Lithiumalanat andererseits sehr gut bestätigt werden.

Bei Verwendung von Lithiumboranat an Stelle von Lithiumalanat ist die Wärmetönung der Reaktion geringer und sind die Niederschläge leicht, im Falle des Benzaldehyds deutlich gelbgefärbt. Hier konnte nur bei Benzaldehyd und bei Acetaldehyd das geforderte Verhältnis von 4:1 verifiziert werden. Bei Verwendung der anderen Carbonylverbindungen wurde immer ein beträchtlicher Teil des eingesetzten Hydrids zurücktitriert und unverbrauchtetes Keton nachgewiesen. Im Falle des Cyclohexanons konnte noch freies Hydrid nachgewiesen werden, als ein vierfacher Überschuß an Keton eingesetzt worden war. Die Reaktion Cyclohexanon : $\text{LiBH}_4 = 4:1$ verlief auch dann nicht quantitativ, als das Reaktionsgemisch 90 Min. unter Rückfluß erhitzt wurde. Diese Ergebnisse wiesen schon auf das später nachgewiesene schwächere Reduktionsvermögen des Lithiumboranates hin.

Wird Cyclopentanon im Verhältnis 4:1 mit Lithiumgallanat umgesetzt, dann entsteht lediglich eine schwache Opaleszenz. Die erwartete Niederschlagsbildung tritt auch bei längerem Rühren nicht ein. Ein leicht hellbrauner Niederschlag fällt erst

⁵⁾ R. F. NYSTROM und W. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 69, 1197 [1947].

⁶⁾ H. I. SCHLESINGER und A. E. FINHOLT, Amer. Pat. 2567972 [1951]; C. 1952, 8030.

dann aus, wenn man einen größeren Überschuß an Keton zugibt, der etwa der 2.5-fachen theoretischen Menge entspricht.

Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen, die ausnahmslos bei Zimmertemperatur vorgenommen wurden, müssen Reduktionen mit Lithiumindanat bei tieferer Temperatur durchgeführt werden, da die Verbindung bereits bei -5° zu zerfallen beginnt. Auch hier tritt erst bei einem großen Überschuß an Keton der unlösliche Zwischenkomplex auf, der rein weiß ist, aber immer erhebliche Mengen an polymerem Indiumwasserstoff enthält, der sich bei der langsamen thermischen Spaltung des Lithiumindanats bildet.

LÖSLICHKEIT DES REAKTIONSNIEDERSCHLAGES

Eine weitere Voraussetzung für die geplanten Untersuchungen war die Unlöslichkeit des in Gl. (1) formulierten Reaktionsniederschlags, der im folgenden als $\text{Li}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}$ bezeichnet werde. Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Niederschläge in Äther haben wir nach zwei Methoden untersucht: 1. Der mit Äther gut gewaschene Niederschlag wurde einige Stunden mit frisch bereitetem absolutem Äther unter Rückfluß erhitzt, abzentrifugiert und die klare Lösung mit Oxin auf Aluminium bzw. Gallium geprüft. 2. Die wie unter 1. hergestellte klare Lösung wurde mit einer wäßrigen Lösung von Bromthymolblau durchgeschüttelt. Etwa gelöster Komplex $\text{Li}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}$ setzt durch Hydrolyse die starke Base LiOH in Freiheit, die dann am Umschlag des Indikators erkannt werden kann. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 1 zusammengefaßt:

Tab. 1. Löslichkeit der Komplexe aus $\text{LiMe}^{\text{III}}\text{H}_4$ und Carbonylverbindungen

	Cyclo- pentanon	Cyclo- hexanon	Benz- aldehyd	Aceton	Acetaldehyd
LiAlH_4	—	+	+	—	—
LiBH_4	—	—	+	—	+

+ = Reaktionsprodukt aus beiden Komponenten, in Äther löslich

— = Reaktionsprodukt aus beiden Komponenten, in Äther unlöslich

Der Nachweis der Löslichkeit war beim Komplex aus LiAlH_4 + Benzaldehyd ganz besonders deutlich.

EMPFINDLICHKEIT QUALITATIVER NACHWEISREAKTIONEN AUF LITHIUMALANAT UND LITHIUMBORANAT

Bei den oben beschriebenen Versuchen spielte der Nachweis von überschüssigem, nicht umgesetztem Hydrid immer eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund haben wir die Empfindlichkeit einiger Nachweisreaktionen auf lösliche Doppelhydride eingehend untersucht. Es kamen dafür folgende Reaktionen in Frage:

a) Chinontest⁷⁾: Chinon wird in ätherischer Lösung von Hydriden zu Hydrochinon reduziert, das mit überschüssigem Chinon unter Chinhydrinbildung reagiert; dabei tritt eine grünblaue Färbung auf.

⁷⁾ E. WIBERG, O. DITTMANN, H. NÖTH und M. SCHMIDT, Z. Naturforsch. **12b**, 57 [1957].

b) Indikatorrest: Versetzt man die zu prüfende klare ätherische Lösung mit dest. Wasser, dann bildet sich bei Anwesenheit von LiMeH_4 Lithiumhydroxyd. Die dadurch hervorgerufene alkalische Reaktion kann durch den Farbumschlag von Orange nach Blau nachgewiesen werden, wenn dem Wasser gleich etwas Bromthymolblau zugefügt wird.

c) Wasserstofftest: Beim Zersetzen ätherischer Hydridlösungen mit Wasser entwickelt sich gasförmiger Wasserstoff, was durch eine Blasenentwicklung direkt erkennbar ist.

d) Nitrobenzoltest⁸⁾: Nitrobenzol wird von LiMeH_4 zu Azoxybenzol hydriert, das in Form rotbrauner Flocken ausfällt.

e) Trübungstest: Beim Zersetzen ätherischer Lösungen von LiAlH_4 bzw. LiBH_4 entsteht mit Wasser $\text{Al}(\text{OH})_3$ bzw. H_3BO_3 . Diese Reaktionsprodukte sind ätherunlöslich und bilden deshalb eine sichtbare Trübung.

Die Versuche zeigten, daß für Lithiumalanat die Nachweismethode des Indikatorrestes, für Lithiumboranat die des Chinontestes am besten geeignet ist. Die Empfindlichkeit ist in beiden Fällen recht groß, wie das aus den Tabellen 2 und 3 hervorgeht.

Tab. 2. Empfindlichkeit von Nachweisreaktionen für LiAlH_4

Konz. in mMol/ccm	$8.2 \cdot 10^{-2}$	$8.2 \cdot 10^{-3}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$
Chinontest	+	+	-	-	-	-
Indikatorrest	+	+	+	+	+	-
Wasserstofftest	+	+	+	+	-	-
Nitrobenzoltest	+	-	-	-	-	-
Trübungstest	+	+	-	-	-	-

Tab. 3. Empfindlichkeit von Nachweisreaktionen für LiBH_4

Konz. in mMol/ccm	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$
Chinontest	+	+	+	+	-
Indikatorrest	+	+	-	-	-
Wasserstofftest	+	+	+	-	-
Nitrobenzoltest	-	-	-	-	-
Trübungstest	+	+	+	-	-

REDUKTIONEN MIT HYDRIDGEMISCHEN

Um die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. das Reduktionsvermögen verschiedener Doppelhydride relativ zueinander festzulegen, haben wir, wie eingangs bereits erwähnt, jeweils eine bestimmte Menge einer Carbonylverbindung mit einem 100-proz. Überschuß eines äquimolekularen Gemisches zweier Hydride umgesetzt, den dabei gebildeten unlöslichen Niederschlag abzentrifugiert und die Zusammensetzung des nicht zur Reduktion verbrauchten Hydrids quantitativ bestimmt. Dabei haben wir zunächst nur die Hydridkomponenten gewechselt, die Carbonylverbindung aber nicht verändert, d. h. Umsetzungen im molaren Verhältnis Hydrid 1 : Hydrid 2 : Cyclopentanon = 1:1:4 durchgeführt. Die Hydride, die bei den einzelnen Versuchsreihen verwendet wurden, sind in den Überschriften jeweils näher bezeichnet.

⁸⁾ R. F. NYSTROM und W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 70, 3738 [1948].

Versuchsreihe $\text{LiAlH}_4/\text{LiGaH}_4$

Diese Versuche wurden in der Regel bei Zimmertemperatur und mit Rührzeiten von 30 Min. durchgeführt. Um eine eventuelle Abhängigkeit der Ergebnisse von der Versuchsdauer und Reaktionstemperatur festzustellen, wurden einige zusätzliche Versuche bei 0° und mit einer Versuchsdauer von nur 5 Min. angestellt. Dabei ergaben sich allerdings keine Abweichungen von den Ergebnissen der ersten Versuche. In Tab. 4 sind einige analytische Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengefaßt.

Tab. 4. Mischreduktionen mit $\text{LiAlH}_4/\text{LiGaH}_4$ als Hydridgemisch und Cyclopentanon als Carbonylverbindung

Hydridgemisch (mMol)		Unverbrauhtes Hydridgemisch in % des Sollwertes	Verbrauchte Hydridmenge				Versuchsbedingungen
eingesetzt	isoliert		Gesamt (mMol)	Anteil an		Mol.-Verhältnis $\text{LiAlH}_4/\text{LiGaH}_4$	
			LiAlH_4 (%)	LiGaH_4 (%)			
2·2.15	2.38	110	1.92	86	14	100:16.3	Zi.-Temp. 30'
2·2.15	2.25	105	2.05	85.5	14.5	100:17.0	Zi.-Temp. 30'
2·1.98	2.10	106	1.86	86.5	13.5	100:15.6	Zi.-Temp. 30'
2·1.98	2.08	105	1.88	87	13	100:15.0	Zi.-Temp. 30'
2·2.24	2.33	104	2.15	85.6	14.4	100:16.8	1-2° 30'
2·1.92	1.87	97.5	1.97	82.6	17.4	100:20.4	1-2° 5'
2·1.92	1.88	98	1.96	85.7	14.3	100:16.7	Zi.-Temp. 5'

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, werden bei einem Überschuß von 100% zwischen 97.5 und 110% des eingesetzten Hydrids wiedergewonnen. Der prozentuale Anteil, mit dem die beiden Hydridkomponenten verbraucht werden, ist annähernd konstant und schwankt um das Verhältnis 86% LiAlH_4 : 14% LiGaH_4 . Das entspricht einem relativen Reduktionsvermögen von $\text{LiAlH}_4:\text{LiGaH}_4 = 100:16$.

Versuchsreihe $\text{LiBH}_4/\text{LiGaH}_4$

Bei diesen Umsetzungen wurden die gleichen Bedingungen eingehalten wie bei der vorherigen Versuchsreihe, allerdings wurde jedesmal nur 5 Min. gerührt. In Tab. 5 sind die Ergebnisse einer Reihe dieser Versuche zusammengefaßt.

Tab. 5. Mischreduktionen mit $\text{LiBH}_4/\text{LiGaH}_4$ als Hydridgemisch und Cyclopentanon als Carbonylverbindung

Hydridgemisch (mMol)		Unverbrauhtes Hydridgemisch in % des Sollwertes	Verbrauchte Hydridmenge			
eingesetzt	isoliert		Gesamt (mMol)	Anteil an		Mol.-Verhältnis $\text{LiBH}_4:\text{LiGaH}_4$
			LiBH_4 (%)	LiGaH_4 (%)		
2·2.26	3.23	142	1.29	65.6	34.4	100:52.4
2·1.90	2.91	153	0.88	70.5	29.5	100:41.8
2·1.90	2.92	154	0.87	68.4	31.6	100:46.2
2·2.62	3.75	143	1.48	66.6	33.4	100:50.1
2·2.62	3.72	142	1.51	68.0	32.0	100:47.0
2·2.62	3.81	145	1.43	68.2	31.8	100:46.6

Die Werte dieser Versuchsreihe streuen etwas stärker und liegen im Mittel etwa bei 100:47 für das Mol.-Verhältnis $\text{LiBH}_4:\text{LiGaH}_4$. Das Lithiumgallanat ist damit sowohl dem Lithiumalanat als auch dem Lithiumboranat an Reduktionsvermögen unterlegen.

Versuchsreihe LiBH₄/LiAlH₄

Diesen Versuchen kam insofern eine besondere Bedeutung zu, als das aus den ersten beiden Versuchsreihen rechnerisch zu $\sim 34:100$ ermittelte Verhältnis des Reduktionsvermögens von LiBH₄ zu dem von LiAlH₄ analytisch bestätigt und damit der Wert unserer Untersuchungsmethode unterstrichen werden sollte.

Diese Bestätigung des rechnerisch ermittelten Wertes gelang in sehr zufriedenstellender Weise, wie das aus den in Tab. 6 zusammengefaßten Analysenergebnissen klar hervorgeht.

Tab. 6. Mischreduktionen mit LiBH₄/LiAlH₄ als Hydridgemisch und Cyclopentanon als Carbonylverbindung

Hydridgemisch (mMol) eingesetzt	Unverbrauchtes Hydridgemisch isoliert	Unverbrauchtes Hydridgemisch in % des Sollwertes	Gesamt (mMol)	Verbrauchte Hydridmenge		Mol.-Verhältnis LiAlH ₄ :LiBH ₄
				Anteil an LiAlH ₄ (%)	Anteil an LiBH ₄ (%)	
2·2.13	1.58	74.5	2.68	75	25	100:33.3
2·1.90	1.43	75.5	2.36	75.6	24.4	100:32.2
2·1.90	1.39	73.0	2.41	74.6	25.4	100:34
2·3.06	2.36	77.0	3.76	74.2	25.8	100:34.7
2·3.06	2.36	77.0	3.76	74.2	25.8	100:34.7

Das gefundene Mittel für das Mol.-Verhältnis und damit für das Verhältnis des Reduktionsvermögens von LiBH₄:LiAlH₄ = 33.5:100 entspricht sehr gut dem berechneten Wert. Diese Übereinstimmung ist erstaunlich gut, wenn man bedenkt, daß bei der angewandten Methode manche Fehlerquellen in Kauf genommen werden müssen.

Umsetzungen von Cyclopentanon mit einem Gemisch von LiBH₄/LiInH₄ oder LiAlH₄/LiInH₄ bei 0° führten nicht zu genau reproduzierbaren Werten, weil neben der Reduktion immer gleich die thermische Spaltung des Lithiumindanates ablief (polymerer Indiumwasserstoff fällt aus dem Äther aus) und dadurch die Werte stark verfälscht wurden. Unter den angewandten Bedingungen wurde das Lithiumalanat bzw. das Lithiumboranat (allerdings nicht in gleich starkem Maße) fast vollständig zur Reduktion verbraucht, während der scheinbare, stark schwankende Verbrauch an Lithiumindanat durch dessen Zerfall vorgetäuscht wurde. Um eine Abstufung der Reduktionskraft des Lithiumindanates gegenüber den anderen Doppelhydriden LiMeH₄ durch unser Verfahren der Mischreduktion zu erreichen, müßten die Untersuchungen alle bei wesentlich tieferen Temperaturen, als wir sie bis jetzt bei diesen quantitativen Versuchen angewandt haben, ausgeführt werden.

Versuchsreihe LiBH₄/LiAlH₄ mit verschiedenen Carbonylverbindungen

Nachdem wir bei den bisherigen Versuchen die Carbonylkomponente (Cyclopentanon) nicht verändert und nur den reduzierenden Reaktionspartner gewechselt hatten, ließen wir bei den weiteren Untersuchungen das in 100-proz. Überschuß eingesetzte äquimolare Hydridpaar (LiBH₄/LiAlH₄) unverändert und variierten die Carbonylkomponente. Als Carbonylverbindungen wurden Benzaldehyd, Acet-

aldehyd, Aceton und Cyclohexanon eingesetzt. Alle Reaktionen wurden wieder bei Zimmertemperatur und mit 5 Min. Rührzeit durchgeführt.

Die in Tab. 7 zusammengefaßten Analysenergebnisse streuen zwar verhältnismäßig wenig und sind durchaus gut reproduzierbar; sie sind aber sehr verschieden von denen für Cyclopentanon. Nur im Falle des Acetons ergaben sich die gleichen Verhältnisse wie bei Cyclopentanon.

Tab. 7. Mischreduktionen mit $\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4$ als Hydridgemisch und Benzaldehyd, Acetaldehyd, Aceton und Cyclohexanon als Carbonylverbindungen

Carbonyl- verbindung	Hydridgemisch (mMol)		Unver- brauchtes Hydridge- misch in % des Soll- wertes	Verbrauchte Hydridmenge			Mol.-Verhältnis $\text{LiAlH}_4:\text{LiBH}_4$
	eingesetzt	isoliert		Gesamt (mMol)	Anteil an LiAlH_4 (%)	LiBH_4 (%)	
Benzaldehyd	2·3.24	3.14	97	3.34	52.5	47.5	100:90.5
	2·3.24	3.14	97	3.34	52.5	47.5	100:90.5
	2·3.30	3.25	95.5	3.35	53.2	46.8	100:88
Acetaldehyd	2·3.45	4.21	122	2.69	60.6	39.4	100:65
	2·3.46	3.24	93.5	3.69	59.6	40.4	100:67.8
	2·3.46	3.87	112	3.06	61.9	38.1	100:61.8
Aceton	2·2.51	1.79	71.5	3.22	75.7	24.3	100:32
	2·3.25	2.40	74	4.10	75.8	24.2	100:31.9
	2·3.25	2.59	79.5	3.91	77	23	100:29.5
Cyclohexanon	2·3.45	1.76	51	5.13	64.6	35.4	100:54.7
	2·3.45	1.95	56.5	4.95	66.9	33.1	100:49.5
	2·3.45	1.83	53	5.07	65	35	100:53.9

Der Grund für dieses Verhalten liegt nicht in den verschiedenen großen Redoxpotentialen der verwendeten Carbonylverbindungen, wie man zunächst vermuten könnte. Diese Redoxpotentiale werden von H. ADKINS⁹⁾ folgendermaßen angegeben:

	Cyclo- penta- non	Aceton	Cyclo- hexanon	Benz- aldehyd
ϵ_0 (mV)	+156	+162	+195	+197
ΔF (kcal)	-7.2	-7.5	-9.0	-9.1

Cyclohexanon und Benzaldehyd haben fast das gleiche Redoxpotential, ergaben bei unserer Untersuchung aber ganz verschiedene Werte, wie aus Tab. 7 hervorgeht. Der Grund für das von 100 : ~23 abweichende Verhältnis im Falle von Benzaldehyd, Acetaldehyd und Cyclohexanon ist darin zu suchen, daß die Niederschläge, die diese Verbindungen mit Lithiumalanat und Lithiumboranat bilden, mehr oder weniger gut in Äther löslich sind, während das bei Cyclopentanon und Aceton, die das richtige Verhältnis liefern, nicht der Fall ist, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist. Die Löslichkeit des Komplexes in Äther liefert einen zu hohen Gehalt an Aluminium oder Bor (je nachdem welcher Komplex besser löslich ist) im klaren Äther, woraus dann ein falscher Schluß auf das verbrauchte Hydrid (das ja nicht mehr im Äther sein soll) gezogen wird. Das beschriebene Verfahren zur Abstufung des Reduktionsvermögens ähnlich zusammengesetzter Hydride durch Mischreduktionen läßt sich sinnvoll also nur mit solchen

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 62, 3305 [1940].

Carbonylverbindungen durchführen, deren Komplexe mit den untersuchten Hydriden im verwendeten Lösungsmittel unlöslich sind, wie das etwa bei Cyclopentanon und Aceton der Fall ist.

RELATIVES REDUKTIONSVERMÖGEN VON LiAlH_4 , LiBH_4 UND LiGaH_4

Wenn man die mit Lithiumalanat, -boranat und -gallanat gegenüber Cyclopentanon und Aceton gewonnenen, gut reproduzierbaren Analysenwerte zusammenfaßt und dabei bedenkt, daß wegen mehrerer nicht ganz auszuschließender Fehlerquellen (genaues Abmessen ätherischer Lösungen ohne Gehaltsänderung, Einfluß schon kleinster Mengen Luftfeuchtigkeit, Analysenverfahren usw.) mit einer relativ großen Toleranz gerechnet werden muß, dann ergibt sich die nachfolgende Abstufung des Reduktionsvermögens, die wohl für alle Carbonylverbindungen gilt, deren Komplexe mit den entsprechenden Hydriden in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Hydrid	LiAlH_4	LiBH_4	LiGaH_4
Redox-Einheiten	100	32–36	15–18

Es wurde schon einmal darauf hingewiesen, daß diese Meßgrößen nicht mit der allgemein gültigen Größe des Redoxpotentials vergleichbar sind. Trotzdem kann die so zum ersten Mal gelungene wenigstens relative Zuordnung quantitativer Werte über die Reduktionskraft von Doppelhydriden bei manchen präparativen Arbeiten, besonders in der organischen Chemie, nützlich sein und vielleicht einen Ausgangspunkt bilden für die Erarbeitung weiterer quantitativer Aussagen über die reduzierenden Eigenschaften von Hydriden, mit deren Hilfe das Anwendungsgebiet dieser interessanten Stoffklasse noch weiter ausgedehnt werden könnte.

Herrn Prof. Dr. E. WIBERG möchten wir auch an dieser Stelle für sein reges Interesse an der vorliegenden Arbeit und für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln herzlich danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Stöchiometrisches Verhältnis der Reaktionen von Hydriden mit Carbonylverbindungen:* In einem 300-ccm-Titrierkolben, der mit einem Stopfen gut verschlossen werden kann, befinden sich 25 ccm absolut trockener Äther. Dazu gibt man eine genau bestimmte Menge der Carbonylverbindung, gelöst in ca. 50 ccm Äther, und läßt dann unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer eine äther. Lösung des Doppelhydrids (Mol.-Verhältnis Carbonylverbindung : Hydrid = 4:1) zufließen. Dabei bildet sich sofort ein voluminöser, weißer bzw. gelblicher Niederschlag. Nach etwa 5 Min. Rührzeit wird der Niederschlag abzentrifugiert und die klare äther. Schicht auf ihren Gehalt an überschüss. Hydrid und an nicht-umgesetzter Carbonylverbindung untersucht. Auf Hydrid wird mit wäßr. Bromthymolblaulösung geprüft. Eventuell noch vorhandene Carbonylverbindung kann daran erkannt werden, daß die klare äther. Lösung beim Versetzen mit einer Lithiumalanatlösung einen weißen Niederschlag bildet.

2. *Untersuchung der Löslichkeit des Reaktionsniederschlags in Äther:* Die Carbonylverbindung wird in äther. Lösung mit dem Doppelhydrid reduziert und der dabei gebildete Niederschlag mit Äther mehrmals sehr gründlich ausgewaschen. Danach wird er mit frisch bereitetem absol. Äther einige Stdn. unter Rückfluß erhitzt und die Lösung anschließend mit wäßr. Bromthymolblaulösung oder mit Oxin auf einen Gehalt an Li oder Al bzw. Ga untersucht.

3. *Reduktionen mit Hydridgemischen*: In einen 300-ccm-Titrierkolben, der auf einem Magnetrührer steht und mit einem Korkstopfen gut verschlossen werden kann, werden 50 ccm trockener Äther gegeben. Dazu pipettiert man die berechnete Menge der Carbonylverbindung, in Äther gelöst. In einem Tropftrichter werden 10 ccm Äther vorgelegt und darin dann die beiden Hydridkomponenten in den entsprechenden Mengen zusammengemischt. Unter kräftigem Rühren läßt man das Hydridgemisch zu der Carbonylverbindung tropfen, verschließt den Kolben gut und läßt noch eine Zeitlangiterrühren. Danach wird der Niederschlag abzentrifugiert und die äther. Lösung mit 10 ccm dest. Wasser zersetzt. Auf dem Wasserbad wird der Äther vertrieben und die verbleibende alkalische Lösung mit $n/_{10}$ HCl titriert.

4. *Quantitative Methoden*: Trennung Aluminium/Gallium: Das $\text{LiAlH}_4/\text{LiGaH}_4$ -Gemisch wird mit verd. Schwefelsäure zersetzt und das gelöste Ga vom Al durch Fällung mit Cupferron abgetrennt¹⁰⁾. Bestimmung von $\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4$ nebeneinander: Zersetzen mit dest. Wasser, LiOH mit $n/_{10}$ HCl titrieren und Al als Oxinat ausfällen. Bestimmung von $\text{LiBH}_4/\text{LiGaH}_4$ nebeneinander: genau so wie das Gemisch $\text{LiBH}_4/\text{LiAlH}_4$.

¹⁰⁾ Handbuch der analyt. Chemie, Dritter Teil, Bd. III aß/III b, S. 11 f. und S. 30, Springer Verlag, Berlin 1956.

HELLMUT BREDERECK, ADOLF WAGNER, GÜNTER HAGELLOCH
und GERHARD FABER

Über die Einwirkung von Perchlorsäure/Acetanhydrid auf Acetylglucoside

Eine einfache Darstellung von Heptaacetylglucose

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der
Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 11. Januar 1958)

Herrn Professor Wolfgang Graßmann zum 60. Geburtstag

Die bei der Einwirkung von Acetanhydrid/Perchlorsäure auf die Acetate von α - und β -Alkylglucosiden sowie einiger Di- und Polysaccharide entstehenden Spaltprodukte werden isoliert. Aus den Spaltungsansätzen der β -Glucosidacetate wird Heptaacetylglucose isoliert, im Falle des Tetraacetyl-benzyl- β -D-glucopyranosids mit einer Ausbeute von über 80%.

Die Einwirkung von Säuren auf Acetylglucoside wurde, insbesondere in den letzten 20 Jahren, von zahlreichen Autoren eingehend bearbeitet¹⁾. Dabei standen neben den experimentellen Beobachtungen vornehmlich theoretische Betrachtungen über die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten im Vordergrund.

¹⁾ Zusammenfassende Darstellung: R. U. LEMIEUX, *Advances Carbohydrate Chem.*, Vol. 9, 1–46 [1954].