

**Zur Reduktion von Kaliumacetat und Kaliumpropionat
mit Lithiumaluminiumhydrid
in Gegenwart von Phasentransfer-Katalysatoren**

Kurze Mitteilung

Sándor Szakács*, Sándor Göbölös und János Szammer

Zentralforschungsinstitut für Chemie,
Ungarische Akademie der Wissenschaften, H-1525 Budapest, Ungarn

(Eingegangen 30. März 1981. Angenommen 10. April 1981)

Reduction of Potassium Acetate and Potassium Propionate With Lithium Aluminium Hydride in the Presence of Phase-Transfer Catalysts
(Short Communication)

Ethyl alcohol and propyl alcohol can be prepared with good yields from potassium carboxylates by the reduction with lithium aluminium hydride in the presence of different phase transfer catalysts.

(Keywords: Crown ethers; Phase-transfer catalysts; Reduction)

Es ist uns keine Arbeit bekannt, in der über eine Reduktion eines durch die Phasentransfer-Katalyse gelösten Alkalisalzes einer Carbonsäure mit einem komplexen Metallhydrid berichtet wird. Diese Reaktion würde bei den Synthesen von mit ^{14}C -markierten Alkoholen eine Rolle spielen, weil z. Z. die einfach herstellbaren Alkalicarboxylate¹ ohne einen Phasentransfer-Katalysator nur mit schlechter Ausbeute reduzierbar² sind.

Die Ergebnisse, die wir bei der Untersuchung der in An- oder Abwesenheit verschiedener Phasentransfer-Katalysatoren (im Halbmikromaßstab in Diglyme) durchgeführten Reduktionsreaktionen erhalten haben, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Wesentlich bessere Ausbeuten wurden erst bei Anwendung von Kronenethern erzielt. Bei den benutzten Katalysatoren erhielten wir die höchsten Ausbeuten, wenn das Acetat und der Kronenether mittels

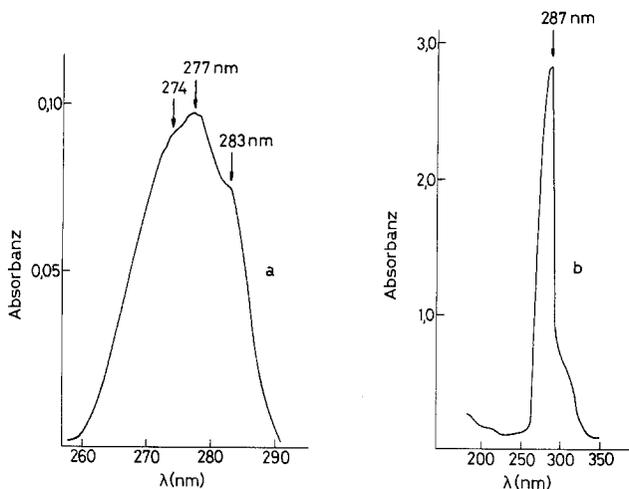


Abb. 1. UV-Spektren von Dibenzo-[18]-kronen-6 (*KE*) in Diglyme bei 20 °C; *a* ohne Kaliumacetat, $C_{KE} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$; *b* mit Kaliumacetat, $C_{KE} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $C_{KOAc} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (1-cm-Küvetten)

Tabelle 1

Versuch Nr.	Phasentransfer-Katalysator			Menge (mmol)	Menge des Carbonsäure- salzes (mmol)	Ausb. an Alkohol	
	Typ	Herst. nach				(mg)	(%)
1	—	—	—	—	5,1 (KOAc)	23	10
2	—	—	—	—	5,1 (KOAc)	31*	13
3	—	—	—	—	5,1 (KOPr)	15	5
4	Cadmiumjodid (Merck)	—	—	25,0	5,1 (KOAc)	20	8
5	$[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{N}]^+\text{Cl}^-$	3	—	2,0	5,1 (KOAc)	61*	26
6	Dibenzo-[18]-kronen-6	4	—	2,0	5,1 (KOAc)	21	9
7	Dibenzo-[18]-kronen-6	4	—	2,0	5,1 (KOAc)	126*	55
8	Dibenzo-[18]-kronen-6	4	—	2,0	5,1 (KOPr)	195*	65
9	[18]-Kronen-6 (Fluka purum)	—	—	2,0	5,1 (KOAc)	64	28
10	[18]-Kronen-6 (Fluka purum)	—	—	2,0	5,1 (KOAc)	142*	62
11	Dicyclohexyl-[18]-kronen-6 (Fluka purum)	—	—	2,0	5,1 (KOAc)	125*	54
12	Poly(ethylenoxid)	—	—	2,0	5,1 (KOAc)	140*	61
13	Poly(propylenoxid)	5	—	2,0	5,1 (KOAc)	170*	74

* Lösungsmittelaustausch.

Methanol vollkommen gelöst waren und dann ein Lösungsmittelaustausch vorgenommen wurde. Nach diesem Austausch konnte im Fall von Dibenzo-[18]-krone-6 die Komplexbildung (Kurvenverschiebung⁶) UV-spektrofotometrisch nachgewiesen werden (siehe Abb. 1).

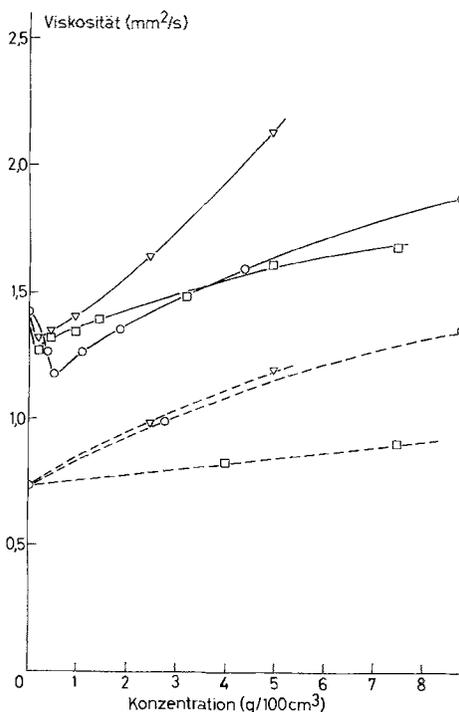


Abb. 2. Abhängigkeit der Viskosität von Methanol bzw. einer methylalkoholischen Carbowax-2000-Lösung von der Konzentration verschiedener Zusatzmaterialien bei 20 °C; — — — ohne Komplexbildner; — — — in Anwesenheit des Carbowax-2000-Harzes (10g/100 cm³ CH₃OH); ○ KOAc, □ Harnstoff, ▽ LiOAc

Die Tabelle zeigt auch Ergebnisse, die wir bei der Anwendung von zwei verschiedenen offenkettigen Polyethern erhalten haben. Die Wirksamkeit des Katalysators ist demnach nicht nur von der Länge der Polyetherketten (vgl. Versuche 1 und 2), sondern auch von der Elektronendichte des Sauerstoffs abhängig, die von der Struktur der Ketteneinheit sehr beeinflusst wird. So haben wir z. B. bei Vorversuchen festgestellt, daß Poly(methylenoxid) ein sehr schlechter Komplexbildner ist.

Aus Abb. 2 ist ersichtlich, daß ein einziges Kation-Ion pro Makromolekül die Viscosität der Lösung erniedrigt, so daß diese Erscheinung nicht mit einem „Aussalzeffekt“ zusammenhängt (Viscositätserniedrigung kommt beim organischen Harnstoff ebenfalls vor). Wegen seines kleineren Volumens wird das Li-Ion nur schwach komplexiert, so daß man annehmen kann, daß LiAlH_4 zum größten Teil in unkomplexierter Form mit dem Acetatanion reagiert.

Experimenteller Teil

In einem Versuchsapparat⁷ wurde die Reaktion mit LiAlH_4 (7 mmol) bei $70 \pm 1^\circ\text{C}$ in inerte Atmosphäre (N_2) in 50 ml Diglyme (das vorher über LiAlH_4 destilliert worden war) in 3 h durchgeführt. Der Überschuß von LiAlH_4 bzw. der Komplex wurde bei -5°C mittels Tetrahydrofurfurylalkohol (40 ml) zersetzt und der entstandene Alkohol mit der bei 100°C ausgeführten Trägerdestillation in eine gekühlte Falle destilliert und gaschromatographisch analysiert.

Poly(propylenglycol) wurde aus Propylenoxid (durch Polymerisation mittels Na-Alkoholat) nach⁵ hergestellt. Die OH-Endgruppen waren in wäßriger Lösung mit Dimethylsulfat methyliert. Molekulargewicht ~ 2500 . Poly(ethylenglycol) (Carbowax-2000, Fluka pract.) war ebenfalls methyliert. Molekulargewicht: 2000—2200.

Die Viscositätsmessungen wurden mit einem modifizierten *Ostwald*-Viscosimeter ausgeführt.

Literatur

- ¹ Szabolcs A., Szammer J., J. Lab. Compounds **10**, 113 (1974).
- ² Lorber V., Cook M., Mayer J., Biol. Chem. **181**, 475 (1949).
- ³ Makosza M., Serafinova B., Roc. Chem. **30**, 1223 (1965).
- ⁴ Gokel G. W., Durst H., Synthesis **1976**, 168.
- ⁵ Ishii Y., Sekiguchi S., Kogyo Kagaku Zasshi **62**, 1051 (1959).
- ⁶ Pedersen C. J., Frensdorf H. K., Angew. Chem. **84**, 16 (1972).
- ⁷ Szakács S., Magy. Kém. Folyóirat **83**, 1 (1977).

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Doz. Dr. Otmar Hofer, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Mag. Bruno Schweder, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien.

Printed in Austria