

und Säureanhydride über intermediäre Alkoholate zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Doppelbindungen werden in der Kälte nicht angegriffen. Wie aus den verschiedensten Arbeiten hervorgeht, erfolgen die Umsetzungen quantitativ. Bei seiner Verwendung für präparative Arbeiten treten nur bei der Aufarbeitung Verluste auf. Ausnahmen bilden die Substanzen mit Keto-Enolautomerie. Diese zeigen nämlich einen Bruchteil von aktivem Wasserstoff an, so daß die Vermutung verständlich ausgesprochen wird, daß sich nur die Enolform umsetzt und diese im Laufe der Reaktion nicht mehr nachgeliefert wird. Man müßte also mit Lithiumaluminiumhydrid die Möglichkeit haben, bei Körpern, die der Keto-Enolautomerie unterliegen, den Gehalt an Enolform quantitativ zu bestimmen, und zwar genauer als mit den bisherigen Methoden.

Beeinträchtigt wird die Anwendung des Hydrids als mikroanalytisches Reagens dadurch, daß es nur in sehr wenigen Lösungsmitteln löslich ist und in diesen auch die zu untersuchende Substanz löslich sein muß. Als Lösungsmittel kommen in Frage: Diäthyläther, Di-n-propyläther, Di-n-butyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan. Völlige Wasserfreiheit muß bei der Reinigung erreicht werden. Das Hydrid selbst ist bei Raumtemperatur beständig, aber außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich.



Entgegen den Angaben amerikanischer Autoren⁷, wonach es sich beim Erhitzen erst ab 150° C zu zersetzen beginnt, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit festgestellt werden, daß in propylätherischer Lösung eine zwar sehr geringe, aber doch meßbare Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung schon bei Zimmertemperatur beginnt. Auch im festen Zustand konnte beim Erwärmen von 30° C an eine Zersetzung beobachtet werden.

Da für die Mikrobestimmung des aktiven Wasserstoffes nach *Zerwitzinoff* ein von *A. Soltys* entwickelter sehr guter Apparat* zur Verfügung stand, wurde versucht, dieses Gerät zur Bestimmung des bei der Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid entstehenden Wasserstoffes heranzuziehen. Eine genaue Beschreibung der Apparatur findet sich in der Originalarbeit von *A. Soltys*⁸. Nur die Gasbürette ist hier in einem Glasmantel von etwa 5 cm Durchmesser so eingebaut, daß dieser mit Wasser gefüllt werden kann. Im Gegensatz zu der Methode von *Krymitsky*⁶ und Mitarbeitern wird hier nicht die Druckzunahme, sondern die Volumvermehrung gemessen. Als Lösungsmittel wurde für sämtliche Bestimmungen Di-n-propyläther verwendet, obwohl die Löslichkeit des Hydrids in diesem nur 10 bis 15 g pro 100 ml beträgt. Diäthyläther, mit dem 30%ige Lösungen des Hydrids hergestellt werden können, konnte wegen seines hohen Dampfdruckes (bei 0° C 184 mm Hg) nicht verwendet werden, da sonst die Apparatur wesentlich hätte verändert werden müssen.

* Zu beziehen von der Firma *Paul Haack*, Wien IX., Garelligasse 4.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz.

Lithiumaluminiumhydrid als Reagens zur mikroanalytischen Bestimmung funktioneller Gruppen.

Von

H. Lieb und W. Schöniger.

(Unter Mitarbeit von E. Schiviz-Schivizhoffen.)

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Mai 1950.)

Lithiumaluminiumhydrid wurde im Jahre 1946 von *H. I. Schlesinger*¹ und seinen Mitarbeitern beim Studium der Hydride der dritten Gruppe des periodischen Systems der Elemente hergestellt. Bei Untersuchungen über deren Reaktionsfähigkeit zeigte Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) ein beachtliches Reduktionsvermögen und reagierte mit Verbindungen, die aktiven Wasserstoff enthielten. *W. G. Brown*, *R. F. Nystrom* und *F. A. Hochstein*^{2,3,4,5} untersuchten systematisch eine große Zahl organischer Verbindungen auf ihre Reduzierbarkeit mit Lithiumaluminiumhydrid. Sehr bald gewann dieses Präparat in der organischen Chemie als ausgezeichnetes Reduktionsmittel Eingang, doch auch für analytische Untersuchungen wurde es verwendet. So machten *J. A. Krymitsky*, *J. E. Johnson* und *H. W. Carhart*^{6,7} quantitative Untersuchungen über die Einwirkung dieses Hydrids auf Substanzen, die aktiven Wasserstoff enthielten. In einer besonderen Apparatur wurde zu einer ätherischen Hydridlösung die eingewogene Substanz gegeben und der entwickelte Wasserstoff durch Messung der Druckzunahme bestimmt. Dabei wurden Einwaagen von 0,3 bis 0,4 g verwendet. Da sowohl diese als auch viele präparative Arbeiten interessante Ergebnisse zeigten, begannen wir mit Versuchen, diese Substanz für eine mikroanalytische Bestimmung des dabei entstehenden Wasserstoffes zu verwenden.

Alle Substanzen, die aktiven Wasserstoff enthalten, reagieren mit Lithiumaluminiumhydrid unter Entwicklung von Wasserstoff. Nitrogruppen werden zu Azogruppen reduziert, Ketone, Ester, Säurechloride

Reagenzien.

*Lithiumaluminiumhydrid** wird vor Gebrauch gepulvert und in einer braunen, mit Paraffin verschlossenen Flasche aufbewahrt. Sie wird nach jeder Entnahme sofort wieder verschmolzen.

Di-n-propyläther (Kp.: 90,5° C): Das im Handel erhältliche Produkt muß sorgfältig über Calciumchlorid, besser über Calciumhydrid getrocknet werden. Di-isopropyläther ist wegen seines geringeren Lösungsvermögens für Lithiumaluminiumhydrid wenig geeignet.

Wasserstoff in Stahlflaschen des Handels.

Vaseline (rein), Vaseline und Lanolin 1:1.

Zur Erzielung brauchbarer Ergebnisse ist auf eine sorgfältige und zweckmäßige Schmierung der Hähne zu achten. Insbesondere beim Hahn *H* über dem Reaktionskölbchen darf das Hahnküken im Bereich der Bohrung nicht gefettet werden, damit das Schmiermittel nicht mit dem Lösungsmittel in Berührung kommt. Daher werden nur die äußeren Teile hauchdünn mit reinem Vaseline gefettet. Die übrigen Hähne werden mit einem Gemisch von Vaseline und Lanolin geschmiert. Auch beim Reaktionskölbchen darf nur der obere Teil des Schließes gefettet werden.

Bestimmung des Leerwertes.

Das mit Schwefelchromsäure, Wasser und Aceton gereinigte Reaktionskölbchen *A* wird in einem Trockenblock 10 Minuten bei 120° C getrocknet. In das noch warme Gefäß werden mit Hilfe eines Löffelchens 28 bis 30 mg gepulvertes Lithiumaluminiumhydrid gegeben. Inzwischen wird bis zur Einstellung des Nullpunktes ein gleichmäßiger Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet (etwa 50 ml pro Minute). Der einer Stahlflasche entnommene Wasserstoff wird zunächst durch eine Ventilflasche geleitet, die 6 cm hoch mit Quecksilber gefüllt ist. Dadurch erzielt man den richtigen Überdruck zur Füllung der Bürette. Das Gas wird dann durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und durch ein mit Magnesiumperchlorat gefülltes U-Rohr geleitet. Von dort tritt der Wasserstoff bei *M* in die Bürette.

Das noch warme Reaktionsgefäß *A* wird an den nur an seinem oberen Rande gefetteten Schliff des Apparates angeschlossen und mit zwei Stahlfedern gesichert. Es wird für kurze Zeit in ein Gefäß mit kaltem Wasser zur raschen Abkühlung auf Zimmertemperatur und darauf in ein 1-Liter-Gefäß mit Wasser zur Zimmertemperatur eingetaucht. Der Glasmantel, in welchem die Gasbürette eingebaut ist, ist ebenfalls mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt. Dann wird das Gefäß 10 Minuten automatisch geschüttelt. Im ganzen System muß gleiche Temperatur

* Bezogen von der Firma *Flück & Co.*, St. Gallen (Schweiz).

herrschen. Nun wird die Lösungsmittelbürette *B*₂ durch Anwendung von Wasserstoffüberdruck aus dem Vorratsgefäß *V* gefüllt und die Gasbürette auf Null eingestellt. Zur Überprüfung der Dichtheit des Apparates senkt man das Niveaugefäß mit Quecksilber um etwa 10 cm und fixiert die Quecksilberbirne in dieser Stellung. Nach 10 Minuten wird die Birne wieder gehoben. Während dieser Zeit darf sich die Einstellung des Nullpunktes nicht geändert haben, falls der Apparat dicht ist. Nachdem man die Quecksilberbirne abermals um etwa 5 cm gesenkt hat, bringt man durch vorsichtiges Drehen des Hahnes *H* im Sinne des Uhrzeigers langsam 0,5 ml Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß und schüttelt dieses 15 Minuten. Dabei muß im System stets etwas Unterdruck herrschen. Falls bei der Ausführung der Bestimmung eine längere Reaktionszeit notwendig ist, muß diese Zeit auch für den Leerversuch eingehalten werden. Die Temperatur des Kühlwassers für das Reaktionsgefäß und für die Bürette muß ständig kontrolliert und möglichst konstant gehalten werden.

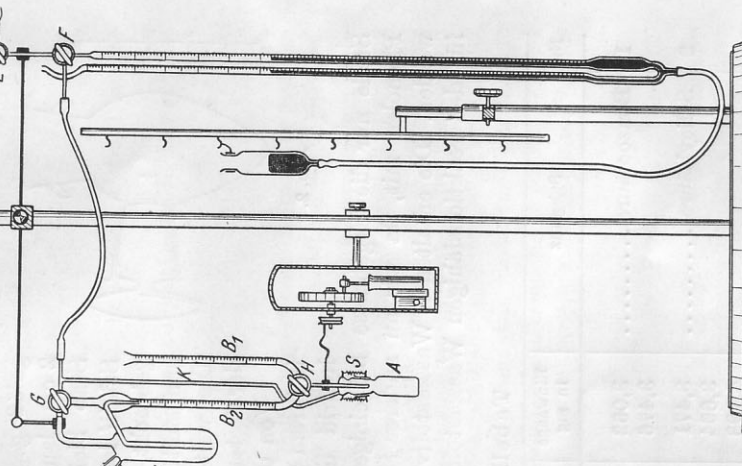


Abb. 1.

Nach Beendigung des Schut-
tels wird die Gasbürette wie-
der so weit gehoben, daß das
Quecksilberniveau in beiden
Schenkeln genau übereinstimmt
und nun das Gasvolumen abgelesen. Zur Berechnung des Leerwertes
wird die Menge des zugesetzten Lösungsmittels vom abgelesenen Gas-
volumen abgezogen. Der Blindwert setzt sich aus dem Dampfdruck
des Lösungsmittels und der geringen Menge Wasserstoff zusammen, der
sich aus der Einwirkung des Hydrids auf das Lösungsmittel und aus der
schwachen Zersetzung des Hydrids ergibt. Es ist notwendig, vor jeder
Versuchsserie mehrere Leerwerte zu bestimmen. Der Mittelwert betrug
in unseren Versuchen bei einer Temperatur von 19 bis 21° C durchschnitt-
lich 0,8 bis 1 ml.

Ausführung der Bestimmung.

Die Bestimmung reaktionsfähiger Gruppen in organischen Verbindungen führt man in der gleichen Weise wie die Leerwertbestimmung durch. Nur bringt man vor dem Einfüllen des Hydrids die Substanz in einer Menge von 3 bis 5 mg mittels eines Wägestäbchens in das noch warme Reaktionsgefäß.

Flüssige Substanzen werden nach *Pregl* in einer Kapillare eingewogen. Die verschmolzene Kapillare wird in das in Abb. 2 gezeigte Reaktionsgefäß gegeben und darin mit einem etwa 2 cm langen Glasstäbchen zerdrückt. Der Stab bleibt im Gefäß. In dem seitlichen Schliff ist ein kleiner Glasöffel drehbar angebracht, so daß erst nach Zusatz des Lösungsmittels das Hydrid zugegeben wird. Die weitere Bestimmung verläuft wie die der festen Substanzen.

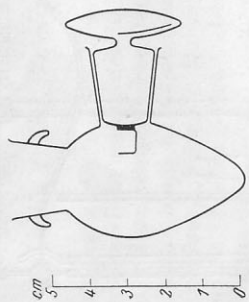


Abb. 2.

Von den zahlreichen Substanzen, die wir in ihrem Verhalten gegen Lithiumaluminiumhydrid untersuchten, teilen wir an dieser Stelle nur die Ergebnisse bei einigen aromatischen Carbonsäuren und Phenolen mit, da wir an anderer Stelle darüber ausführlich berichten werden. Die erhaltenen Wasserstoffvolumina stimmen sehr gut mit den für den reaktionsfähigen Wasserstoff berechneten Ergebnissen überein.

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Einwaage in mg	V abgl. red. ml H ₂	V ber. ml H ₂	Δ ml	Zeit Min.
1	Benzoesäure	3,062 3,476	0,600 0,670	0,560* 0,630	0,040 0,040	15 15
2	Salicylsäure	3,471 3,664 4,198	1,12 1,23 1,35	1,12** 1,19 1,36	0,000 0,040 0,010	15 15 15
3	α-Naphthoesäure	3,685 3,532	0,482 0,464	0,480* 0,460	0,002 0,004	15 15
4	o-Brombenzoesäure	3,552 3,815	0,393 0,415	0,379* 0,407	0,014 0,008	15 15
5	Tribromphenol	3,785 3,679	0,269 0,256	0,256* 0,249	0,005 0,007	15 15
6	β-Naphthol	3,336 2,910	0,525 0,452	0,519* 0,453	0,006 0,001	15 15
7	α-Naphthol	4,106 3,993	0,658 0,624	0,639* 0,620	0,019 0,004	15 15

* Berechnet für 1 akt. H. — ** Berechnet für 2 akt. H.

Folgende Versuche zeigen die schon eingangs erwähnte Zersetzlichkeit des Lithiumaluminiumhydrids in propylätherischer Lösung beim Erhitzen auf Temperaturen bis 80° C. Die Ableseung der Gasvolumina erfolgte bei der jeweils angegebenen Temperatur nach einer Reaktionsdauer von 15 Minuten. Dabei wurden 0,5 ml Lösungsmittel und 28 mg Hydrid verwendet.

Temp. °C	V ₁ ml	V ₂ ml
0	0,00	0,00
15	0,84	0,87
40	2,26	2,30
60	3,26	3,54
80	4,31	4,90

V₁ = Ausdehnung des Wasserstoffvolumens + Dampfdruck des Lösungsmittels durch die Temperaturerhöhung.

V₂ = V₁ + entbundener Wasserstoff aus der propylätherischen Lösung des LiAlH₄.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die von A. Soltyz angegebene Apparatur zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach *Zerevitinoff* sehr geeignet ist, den bei der Reaktion von *Lithiumaluminiumhydrid* mit organischen Substanzen entwickelten Wasserstoff bei einer Einwaage von 3 bis 5 mg quantitativ zu bestimmen. Bisher wurden hauptsächlich aromatische Verbindungen aus der Reihe der Carbonsäure, Phenole, Nitrokörper und Amine untersucht. Dabei ergab sich, daß die quantitative Verfolgung der Reaktion für die Konstitutionsaufklärung von Bedeutung ist. Einige an dieser Stelle mitgeteilte Resultate bei aromatischen Carbonsäuren und Phenolen zeigen die Zuverlässigkeit der Methodik zur Bestimmung des reaktionsfähigen Wasserstoffes.

Summary.

It was shown that the apparatus devised by *Soltyz* for the determination of active hydrogen according to *Zerevitinoff* is well suited to the quantitative measurement of the hydrogen evolved by the reaction of lithium-aluminum hydride with organic materials, when a sample of 3—5 mg is taken. Up to the present, the studies have been limited chiefly to aromatic compounds: carboxylic acids, phenols, nitrocompounds and amines. It was found that the quantitative following of the reaction is important when the objective is to clarify questions regarding chemical constitutions. Several of the results reported here on aromatic carboxylic acids and phenols demonstrate the reliability of the method for the determination of reactive hydrogen.

Résumé.

On montre que l'appareil donné par *Soltyz* pour doser l'hydrogène actif suivant la méthode de *Zerevitinoff* est tout à fait approprié pour déterminer quantitativement, sur une prise de 3 à 5 mg, l'hydrogène dégagé des sub-

stances organiques au cours de la réaction de l'hydrure d'aluminium-lithium. On a déjà expérimenté principalement des composés aromatiques de la série des acides carboxyliques, des phénols, des dérivés nitrés et des amines. Il en résulte, en outre, que l'évolution quantitative de la réaction est intéressante pour établir la constitution. Quelques-uns des résultats communiqués ici pour les acides carboxyliques aromatiques et les phénols montrent la fidélité de la méthode pour le dosage de l'hydrogène mobile.

Literatur.

¹ A. E. Finkolt, A. C. Bond jr. und H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1199 (1947).
² R. F. Nystrom und W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1197 (1947); **70**, 3738 (1948).
³ R. F. Nystrom und W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2548 (1947).
⁴ R. F. Nystrom, W. H. Yanko und W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 441 (1948).
⁵ F. A. Hochstein und W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3484 (1948).
⁶ J. A. Krymitsky, J. E. Johnson und H. W. Carhardt, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 486 (1948).
⁷ H. W. Carhardt, R. H. Blizzard, J. E. Johnson und J. A. Krymitsky, NRL Report C-3419 (1949).
⁸ A. Soltys, Mikrochem. **20**, 107 (1936). Vgl. auch A. A. Benedetti-Pichler und H. Lieb: Mikrochemische Analyse in Chem.-techn. Untersuchungsverfahren, Ergänzungswerk I. Teil zur 8. Aufl., Verlag Julius Springer, Berlin, 1939, S. 338.

Sonderabdruck aus Band XXXV, Heft 2-3, 1950, der

MIKROCHEMIE vereinigt mit MIKROCHIMICA ACTA

Schriftleitung:

A. A. Benedetti-Pichler, New York, F. Schneider, New York, und M. K. Zacherl, Wien
Springer-Verlag in Wien

Alle Rechte vorbehalten