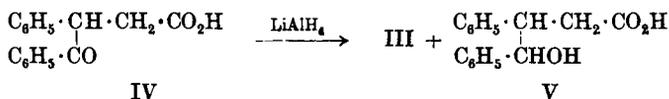
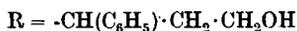
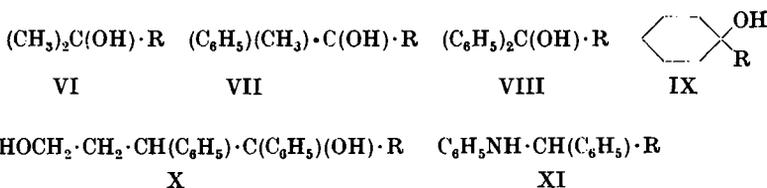


Die Konstitution dieses Stoffes wurde durch seine Darstellung aus Desyl-essigsäure (IV) gesichert, die wir mit Lithiumaluminiumhydrid in glatter Reaktion zu dem Diol III reduzierten. Dabei entstand als Nebenprodukt durch partielle Reduktion die γ -Oxy- β - γ -diphenyl-buttersäure (V).



Damit bestätigte sich die Ansicht von Hochstein und Brown¹⁾, daß im Komplex I das C-Atom, welches den Phenylrest trägt, an Aluminium gebunden ist; denn es entsteht bei der Umsetzung mit Benzaldehyd ein in γ -Stellung substituierter Hydrozimtalkohol.

Nach dieser erfolgreichen Umsetzung ließen wir auch Ketone mit dem Komplex I reagieren. Bei Verwendung von Aceton erhielten wir in analoger Weise 2-Methyl-3-phenyl-pentandiol-(2.5) (VI), mit Acetophenon 2.3-Diphenyl-pentandiol-(2.5) (VII), mit Benzophenon 1.1.2-Triphenyl-butandiol-(1.4) (VIII) und mit Cyclohexanon 3-[1-Oxy-cyclohexyl-(1)]-3-phenyl-propanol-(1) (IX). Die Ausbeuten waren recht unterschiedlich und offenbar von der Natur der an der Carbonylgruppe befindlichen Reste abhängig. Hier scheinen weniger sterische als polare Unterschiede von Einfluß zu sein, da z.B. in der Reihe Benzaldehyd, Acetophenon, Benzophenon die Ausbeute an Reaktionsprodukt von 20 über 60 auf 80 % der theoretischen ansteigt.



Auch Benzoësäure-äthylester konnte mit dem Komplex I umgesetzt werden. Wir erhielten dabei das 3.4.5-Triphenyl-heptantriol-(1.4.7) (X). Schließlich gelang auch die Umsetzung mit Benzalanilin; sie ergab das 1-Anilino-1.2-diphenyl-butanol-(4) (XI).

Mit Nitrilen, Säurechloriden, aliphatischen Säureestern und Aldehyden konnten bisher nicht die erwarteten Verbindungen gewonnen werden.

Für die Darstellung des Komplexes I ist Hydrozimtalkohol nicht zu benutzen, da in ihm keine C-C-Doppelbindung vorhanden ist, an die sich das Hydrid anlagern kann. Es findet daher nur eine Reaktion mit der Oxygruppe statt. Wie anzunehmen war, kann aber als Ausgangsmaterial Zimtsäure-äthylester dienen. Mit überschüssigem Hydrid bildet sich auch hier ein Komplex, der mit Benzaldehyd umgesetzt, wiederum das 1.2-Diphenyl-butan-diol-(1.4) (III) ergab.

Wir sind damit beschäftigt, diese Reaktionen von Komplexen aus Lithiumaluminiumhydrid und Verbindungen mit C-C-Doppel- und Dreifachbindung weiter zu verfolgen.

Beschreibung der Versuche

1. Umsetzung von I mit Benzaldehyd zu 1.2-Diphenyl-butandiol-(1.4) (III): 9 ccm Zimtaldehyd (0.076 Mol) in 40 ccm Äther ließ man rasch in eine Lösung von 1.6 g LiAlH_4 (0.042 Mol) in 57 ccm Äther eintropfen und erhitzte die erhaltene Lösung 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen gaben wir 11 g Benzaldehyd (0.104 Mol) hinzu. Es trat eine Gelbfärbung auf, die nach $\frac{3}{4}$ stdg. Erhitzen etwas zurückging. Das Reaktionsgemisch hydrolysierten wir mit wenig Wasser, lösten die ausgeschiedenen Hydroxyde in 10-proz. Schwefelsäure und schüttelten die abgetrennte äther. Lösung mit Sodalösung und mit Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat ergab die Destillation 5 g Benzaldehyd und Benzylalkohol und 4 g Hydrozimtalkohol.

Wir versetzten den Rückstand mit der gleichen Menge Benzol. Aus der Lösung kristallisierte das Diol III in farblosen Nadeln vom Schmp. 117° . Ausb. 3.2 g (17% d.Th.). $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (242.3) Ber. C 79.30 H 7.48 Gef. C 79.05 H 7.40

2. Reduktion von Desylessigsäure mit LiAlH_4 : In die Lösung von 2.5 g Desylessigsäure (0.01 Mol) in 500 ccm Äther ließ man in 10 Min. 0.5 g LiAlH_4 (0.013 Mol) in 17 ccm Äther unter Rühren eintropfen. Das Reaktionsgemisch wurde nach $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren mit wenig Wasser hydrolysiert und die ausgefallenen Hydroxyde in Schwefelsäure gelöst. Die äther. Lösung schüttelten wir mit Wasser, Sodalösung und wieder Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers kristallisierte der Rückstand auf Zusatz von Benzol. Die so erhaltene Verbindung erwies sich als identisch mit dem aus dem Komplex I und Benzaldehyd erhaltenen Diol III (Misch-Schmp. 117°).

Die zum Ausschütteln der äther. Lösung verwendete Sodalösung wurde angesäuert, die dabei auftretende Fällung abfiltriert und mehrmals aus Benzol umkristallisiert.

Die in farblosen Nadeln kristallisierende γ -Oxy- β - γ -diphenyl-buttersäure schmilzt bei 136° (unter Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (256.3) Ber. C 74.97 H 6.29 Gef. C 74.80 H 6.36

3. 2-Methyl-3-phenyl-pentandiol-(2.5) (VI): 13 ccm Zimtaldehyd (0.106 Mol) in 35 ccm Äther wurden in 20 Min. unter kräftigem Rühren teilweise mit einer Lösung von 2.16 g LiAlH_4 (0.057 Mol) in 70 ccm Äther versetzt. Es entstand eine klare Lösung, die $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt wurde. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur gaben wir unter fortgesetztem Rühren trockenes Aceton zu. Etwa 6 ccm reagierten unter heftigem Rückfluß und intensiver Gelbfärbung. Die Zugabe weiterer 10 ccm Aceton bewirkte keine weitere Wärmeentwicklung. Es wurde noch 30 Min. gerührt und anschließend mit wenig Wasser hydrolysiert. Die ausgeschiedenen Hydroxyde lösten wir in 10-proz. Schwefelsäure. Die abgetrennte äther. Lösung wurde mit Sodalösung und mit Wasser geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Wir erhielten bei Normaldruck 2 ccm Diacetonalkohol und bei vermindertem Druck 9 ccm Hydrozimtalkohol. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst. Die Verbindung VI kristallisierte daraus in farblosen Nadeln vom Schmp. 92° . Ausb. 4.1 g (21% d.Th.). $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.19 H 9.42

4. 2,3-Diphenyl-pentandiol-(2.5) (VII): Die Komplexlösung wurde hergestellt, wie bei 1 beschrieben. Dann wurden 15 g Acetophenon hinzugegeben. Dabei trat eine Rotorangefärbung auf, die nach $\frac{3}{4}$ stdg. Erhitzen unter Rückfluß nahezu verschwand. Hydrolyse und Aufarbeitung wurden wie bei 1 durchgeführt. Die Destillation unter vermindertem Druck ergab 10 g eines Gemisches von Acetophenon, Methyl-phenyl-carbinol und wenig Hydrozimtalkohol.

Der Rückstand wurde in Benzol gelöst, das zum Trocknen der äther. Lösung verwendete Natriumsulfat mit Alkohol extrahiert und der Abdampfrückstand in Benzol auf-

genommen. Aus den Benzol-Lösungen kristallisierte die Verbindung VII in farblosen Kristallen vom Schmp. 133°. Ausb. 11.5 g (60% d.Th.).

$C_{17}H_{20}O_2$ (256.3) Ber. C 79.65 H 7.87 Gef. C 79.48 H 7.75 Mol.-Gew. 228 (Rast)

5. 1.1.2-Triphenyl-butandiol-(1.4) (VIII): Die wie bei 1 hergestellte Lösung des Komplexes wurde mit 20 g Benzophenon (0.11 Mol) in 80 ccm Äther umgesetzt. Die tiefgelb gefärbte Lösung wurde insgesamt 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Zur Hydrolyse gossen wir den Kolbeninhalt in ein Gemisch von Eis und der zur Lösung der Hydroxyde ber. Menge Schwefelsäure. Dabei fiel die Verbindung VIII nahezu quantitativ aus. Schmp. 181° (Benzol); Ausb. 19.7 g (82% d.Th.).

$C_{32}H_{22}O_2$ (318.4) Ber. C 83.00 H 6.97 Gef. C 82.95 H 6.99

6. 3-[1-Oxy-cyclohexyl-(1)]-3-phenyl-propanol-(1) (IX): Die wie bei 1 gewonnene Lösung des Komplexes I wurde mit 20 g Cyclohexanon (0.204 Mol) umgesetzt. Wir erhitzen 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei eine starke Gelbfärbung auftrat. Hydrolyse und Aufarbeitung wie bei 1. Die Vak.-Destillation ergab 18 g eines Gemisches von Cyclohexanon, Cyclohexanol und wenig Hydrozimta'kohol. Aus der Benzol-Lösung des Destillationsrückstandes fiel die Verbindung IX in farblosen Nadeln vom Schmp. 106–108° aus. Ausb. 5 g (28% d.Th.).

$C_{15}H_{22}O_2$ (234.3) Ber. C 76.88 H 9.46 Gef. C 77.19 H 9.44

7. 3.4.5-Triphenyl-heptantriol-(1.4.7) (X): Die wie bei 1 hergestellte Komplexlösung wurde mit 7.2 g Benzoesäure-äthylester (0.048 Mol) umgesetzt. Die bald mäßig gelb gefärbte Lösung gossen wir nach 12stdg. Erhitzen unter Rückfluß in ein Eis-Schwefelsäuregemisch. Die äther. Lösung wurde wie üblich behandelt und über Natriumsulfat getrocknet. Die über Nacht ausgeschiedenen Kristalle wurden nach Abgießen der äther. Lösung mit absol. Alkohol aus dem zum Trocknen verwendeten Natriumsulfat herausgelöst. Der Rückstand der alkohol. Lösung wurde in Xylol aufgenommen. Hieraus kristallisierte eine der möglichen Formen der Verbindung X (Racem- oder Mesoform) in farblosen Nadeln aus. Schmp. 177°. Ausb. 1.4 g.

$C_{25}H_{28}O_3$ (376.5) Ber. C 79.80 H 7.50 Gef. C 79.94 H 7.58 Mol.-Gew. 383 (Rast)

Das aus der Verbindung vom Schmp. 177° mit Acetylchlorid in Pyridin in üblicher Weise hergestellte Diacetylderivat hat den Schmp. 137° (Benzol/Petroläther).

$C_{29}H_{32}O_5$ (460.6) Ber. C 75.63 H 7.00 Gef. C 75.53 H 6.81

Die Destillation der äther. Lösung ergab 3.5 g eines Destillates vom Sdp.₁₂ 90–100°; der Destillationsrückstand wurde in Benzol aufgenommen und mit Petroläther versetzt. Nach langem Aufbewahren kristallisierte daraus eine Substanz in farblosen Nadeln, die nach dem Trocknen bei 121–122° schmolz. Ausb. 3.1 g. Offenbar handelt es sich um die andere Form der Verbindung X.

$C_{25}H_{28}O_3$ (376.5) Ber. C 79.80 H 7.50 Gef. C 79.84 H 7.54 Mol.-Gew. 380 (Rast)

Das in Pyridin mit Benzoylchlorid aus der Verbindung mit dem Schmp. 121° hergestellte Dibenzoylderivat wurde durch wiederholtes Aufnehmen in Benzol und Wiederausfällen mit Petroläther gereinigt. Es fiel zunächst immer als Öl, das aber schnell kristallisierte. Schmp. 95–97°.

$C_{39}H_{36}O_5$ (584.7) Ber. C 80.15 H 6.21 Gef. C 79.89 H 6.25

8. 1-Anilino-1.2-diphenyl-butanol-(4) (XI): Eine wie bei 1 beschrieben hergestellte Komplexlösung wurde mit 20 g Benzalanilin (0.11 Mol) umgesetzt, die dabei erhaltene Lösung 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und über Nacht stehengelassen. Die rotorange gefärbte Lösung wurde mit Eis/Schwefelsäure hydrolysiert, darauf die saure wäbr. Lösung vom schwerlös. Anilinsulfat befreit, mehrmals ausgeäthert, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert bis 600 ccm Destillat übergegangen waren. Die zweitägige kontinuierliche Ätherextraktion der zurückbleibenden alkal. Lösung ergab nach Abdampfen des Äthers die Verbindung XI, die aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser farblose, kleine Kristalle vom Schmp. 114° bildete. Ausb. 0.5 g.

$C_{22}H_{23}ON$ (317.4) Ber. C 83.24 H 7.30 N 4.41 Gef. C 82.62 H 7.29 N 4.34

Die Destillation der äther. Lösung bis 160°/12 Torr ergab einen öligen Rückstand, aus dem nach mehreren Wochen noch ein Teil der Verbindung XI auskristallisierte.

9. Umsetzung des Komplexes aus Zimtsäureester und Lithiumaluminiumhydrid mit Benzaldehyd: 13 g Zimtsäure-äthylester (0.074 Mol) in 80 ccm Äther wurden vorgelegt und in 30 Min. mit 2.3 g LiAlH_4 (0.06 Mol) in 94 ccm Äther versetzt. Unter starker Wärmeentwicklung trübte sich die Lösung und wurde viskos. Nach Zusatz des letzten Drittels der Hydridlösung wurde sie jedoch klar und dünnflüssig. Das Rühren wurde 2 Stdn. fortgesetzt, dann fügten wir 12 g Benzaldehyd in 50 ccm Äther hinzu. Es fiel alsbald ein schleimiger Niederschlag aus und das Reaktionsgemisch färbte sich gelb. Hydrolyse und Aufarbeitung nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß erfolgten wie bei 1. Der nach dem Abdestillieren von Benzaldehyd, Benzylalkohol und Hydrozintalkohol verbliebene Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert und dabei die Verbindung III vom Schmp. 117° erhalten.

Das für unsere Arbeiten benötigte Lithiumaluminiumhydrid wurde uns in dankenswerter Weise von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt (DEGUSSA) zur Verfügung gestellt.

98. Alfred Dornow und Werner Bartsch: Umsetzungen von Komplexen aus Verbindungen mit polarisierter C-C-Doppelbindung und Lithiumaluminiumhydrid (Reduktionen mit LiAlH_4 , VII. Mittel.**)**) **)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover] (Eingegangen am 23. November 1953)

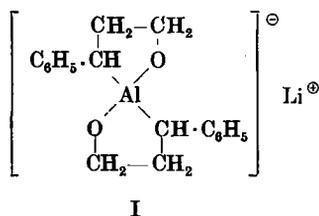
Einige Umsetzungsprodukte aus Verbindungen mit polarisierter C-C-Doppelbindung und Lithiumaluminiumhydrid dienen zur Her- von 1.4-Diolen.

Nach Arbeiten von F. A. Hochstein und W. G. Brown¹⁾ bildet sich bei der Umsetzung von Zimtaldehyd mit 0.5 Moll. Lithiumaluminiumhydrid eine Komplexverbindung, für die Struktur I angenommen wird.

Untersuchungen, die in der VI. Mittel.*) beschrieben sind, haben gezeigt, daß dieser Komplex, der zwei C-Al-Bindungen enthält, ähnlich wie eine Grignard-Verbindung mit Aldehyden und Ketonen u.a. umgesetzt werden kann.

Die C-Al-Bindung in diesem Ringkomplex ist weniger reaktionsfähig als die Al-H-Bindung im Lithiumaluminiumhydrid. Eine gewisse Analogie besteht hierin zu den Ergebnissen von K. Ziegler²⁾, der feststellte, daß die Anlagerung von Aluminiumhydrid an α -Olefine schon zwischen 60 und 80° vonstatten geht, während eine Reaktion des dabei entstehenden Aluminiumtrialkyls mit weiterem Olefin erst bei 100 – 120° zu erreichen ist.

Im Vergleich zum AlH_4^- -Komplex im Lithiumaluminiumhydrid sind im Komplex I die Liganden am Aluminium ungleich größer. Hierin dürfte einer



*) VI. Mittel.: A. Dornow, G. Winter u. W. Vissering, Chem. Ber. **87**, 629 [1954], voranstehend.

**) Hierüber wurde auf der Nordwestdeutschen Chemie-Dozenten-Tagung in Berlin am 9. 4. 1954 vorgetragen.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **70**, 3484 [1948].

²⁾ K. Ziegler, Angew. Chem. **64**, 323 [1952].