

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  $\text{LiAlH}_4$  (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.  $117^\circ$  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 $\text{LiAlH}_4$ , VII. Mittel.\*\*) \*\*)

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

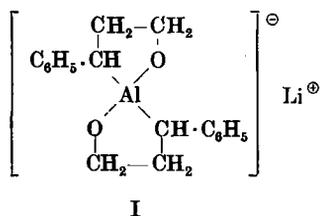
Einige Umsetzungsprodukte aus Verbindungen mit polarisierter C-C-Doppelbindung und Lithiumaluminiumhydrid dienen zur Her- von 1.4-Diolen.

Nach Arbeiten von F. A. Hochstein und W. G. Brown<sup>1)</sup> 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. Ziegler<sup>2)</sup>, der feststellte, daß die Anlagerung von Aluminiumhydrid an  $\alpha$ -Olefine schon zwischen  $60$  und  $80^\circ$  vonstatten geht, während eine Reaktion des dabei entstehenden Aluminiumtrialkyls mit weiterem Olefin erst bei  $100$ – $120^\circ$  zu erreichen ist.

Im Vergleich zum  $\text{AlH}_4^-$ -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.

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. **70**, 3484 [1948].

<sup>2)</sup> K. Ziegler, Angew. Chem. **64**, 323 [1952].

der Gründe für seine geringere Reaktionsfähigkeit liegen. Danach war zu erwarten, daß die Reaktionsfähigkeit eines Komplexes von ähnlichem Bau wie I von der Art der Liganden abhängig ist.

Es sollte nun überprüft werden, ob außer Zimtaldehyd und Zimtsäureester\*) auch andere Verbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid einen Komplex ergeben, der sich z. B. mit Carbonylverbindungen umsetzen läßt.

Besonders geeignet erschienen uns als Ausgangsstoffe ungesättigte Verbindungen, deren C-C-Doppelbindung zwischen mindestens einem Arylrest und einer funktionellen Gruppe liegt, also Verbindungen mit ähnlichem Bau wie der Zimtaldehyd oder der Zimtsäure-äthylester.

Denn ist darin der Aryl- durch einen Alkylrest ersetzt, so ist der Angriff an der C-C-Doppelbindung sehr erschwert. Hexen-(2)-säure z. B. wird in ätherischer Lösung mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid nur zu 25–28 % bis zum Hexanol reduziert<sup>3)</sup>. Fehlt auf der anderen Seite der Doppelbindung die funktionelle Gruppe, so kann nur in besonderen Fällen eine Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung erreicht werden<sup>4)</sup>. Die Reaktion nimmt dann aber wahrscheinlich einen andersartigen Verlauf. Styrol wird nicht angegriffen<sup>1)</sup>.

Voraussetzung für die Bildung eines Komplexes mit C-Al-Bindung ist aber die Reduzierbarkeit der C=C-Bindung. Wir stellten daher bei den von uns untersuchten Verbindungen zunächst fest, ob sie an der C-C-Doppelbindung vom Hydrid angegriffen werden.

Das ist beim Benzalaceton und beim Benzalacetophenon der Fall. Diese Verbindungen lassen sich mit Lithiumaluminiumhydrid je nach den Bedingungen zu 1-Phenyl-buten-(1)-ol-(3) oder zu 1-Phenyl-butanol-(3)<sup>5, 6, 7)</sup> bzw. zu 1.3-Diphenyl-propen-(1)-ol-(3) oder zu 1.3-Diphenyl-propanol-(3)<sup>7)</sup> reduzieren. Wird der aus Benzalaceton mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid entstehende Komplex mit Aceton umgesetzt, so erhält man nach der Hydrolyse 2-Methyl-3-phenyl-hexandiol-(2.5) (II). Mit Acetophenon bildet sich entsprechend 2.3-Diphenyl-hexandiol-(2.5) (III). Ebenso läßt sich aus Benzalacetophenon mit Acetophenon das 2.3.5-Triphenyl-pentandiol-(2.5) (IV) darstellen.

Auch  $\beta$ -Phenyl-zimtsäure-äthylester ist an der C-C-Doppelbindung zu reduzieren. Wir erhielten beim Behandeln mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid als Hauptprodukt 1.1-Diphenyl-propanol-(3). Entsprechend waren auch die Umsetzungen des Komplexes aus Lithiumaluminiumhydrid und Phenylzimtsäureester erfolgreich. Es konnte so mit Benzaldehyd das 1.2.2-Triphenyl-butandiol-(1.4) (V) und mit Acetophenon das 2.3.3-Triphenyl-pentandiol-(2.5) (VI) erhalten werden. Dieses geht allerdings leicht beim Erhitzen unter Wasserabspaltung – vermutlich unter dem Einfluß von Säurespuren – in das 2-Methyl-2.3.3-triphenyl-tetrahydrofuran (VII) über.

<sup>3)</sup> R. W. Freedman u. E. I. Becker, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2366 [1951].

<sup>4)</sup> D. Lavie u. E. Bergmann, Bull. Soc. chim. France **18**, 250 [1951].

<sup>5)</sup> J. S. Meek, F. J. Lorentz u. St. J. Cristol, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1831 [1949].

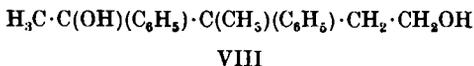
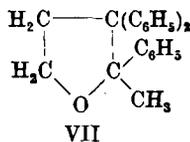
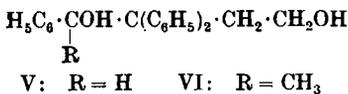
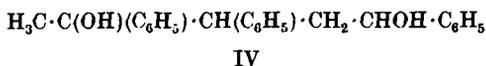
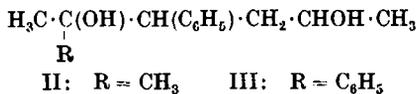
<sup>6)</sup> E. Larsson, Chalm. Tekn. Högskolas Handl. **94**, 15 [1950].

<sup>7)</sup> A. Dornow u. G. Winter, bisher unveröffentlichte Untersuchungen.

Zwar wurden in den übrigen beschriebenen Fällen die entsprechenden Tetrahydrofurane nicht isoliert, es besteht aber die Möglichkeit, daß auch dort beim Abdestillieren der Nebenprodukte unter vermindertem Druck zum Teil aus dem Hauptprodukt Wasser abgespalten wird, wodurch sich die Ausbeute an Diol verringert.

β-Methyl-zimtsäure-äthylester lieferte, mit überschüssigem Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung umgesetzt, nur schlechte Ausbeuten an 2-Phenyl-butanol-(4). Das Reaktionsprodukt bestand hauptsächlich aus 2-Phenyl-buten-(2)-ol-(4). Die C-C-Doppelbindung war demnach kaum angegriffen worden. Erst durch Abwandlung der Reaktionsbedingungen – längeres Erhitzen des Reaktionsgemischs nach Abdestillieren des Äthers auf etwa 100° – erreichten wir eine höhere Ausbeute an gesättigter Verbindung. Die Umsetzung des in dieser Weise gewonnenen Komplexes mit Acetophenon ergab erwartungsgemäß das 3-Methyl-2.3-diphenyl-pentandiol-(2.5) (VIII).

Von den Verbindungen II, III, IV und VIII, die in stereoisomeren Formen auftreten können, konnten wir jeweils nur eine Form isolieren.



Die Reduktion des Benzalmalonsäure-diäthylesters verläuft nicht entsprechend der Umsetzung von Zimtsäureester mit Lithiumaluminiumhydrid. Unter verschiedenen Bedingungen und bei verschiedenen Molverhältnissen von Ausgangsstoff und Hydrid entsteht in der Hauptsache Benzyl-malonsäure-diäthylester. Dieses Ergebnis kann so gedeutet werden, daß hier zunächst 1.4-Addition des Hydrids erfolgt und ein komplexes Esterenolat gebildet wird, welches anscheinend nur schwer mit überschüssigem Lithium-aluminiumhydrid weiterreagiert.

Die Hydrierung von Nitrostyrol,  $\text{H}_5\text{C}_6\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{NO}_2^8$ , zeigt formale Analogien zu der des Zimtaldehyds, wenn die Deutung des Reaktionsverlaufs von R. T. Gilsdorf und F. F. Nord<sup>9)</sup> zutrifft.

Nach diesen Autoren entsteht bei der partiellen Reduktion Styrylamin als nicht faßbares Zwischenprodukt, das sich in Phenylacetaldimin umlagert. Bei vollständiger Hydrierung bildet sich Phenyläthylamin<sup>8)</sup>. Dem Styrylamin bzw. Phenyläthylamin entsprechen Zimtalkohol und Hydrozimtalkohol als Reduktionsprodukte des Zimtaldehyds.

<sup>8)</sup> R. F. Nystrom u. W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 70, 3738 [1948].

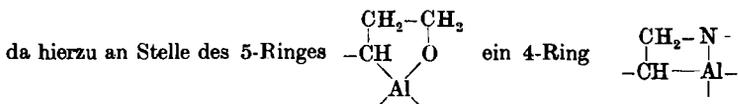
<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 4327 [1950].

Während aber im letzten Falle der Zimtalkohol isoliert und in einer zweiten Umsetzung zum Hydrozimtalkohol hydriert werden konnte<sup>1)</sup>, besteht also die entsprechende Möglichkeit beim Styrylamin nicht.

Über den Verlauf der Hydrierung von  $\omega$ -Nitrostyrol ist demnach auf diesem Wege keine Klarheit zu gewinnen. Es wäre auch denkbar, daß der erste Angriff des Hydrids in 1.4-Stellung erfolgt. Diese Möglichkeit ist deshalb in Betracht zu ziehen, weil Grignard-Verbindungen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden in 1.2-Stellung, mit Nitroolefinen, in denen die Nitrogruppe der C=C-Bindung benachbart steht, dagegen bevorzugt in 1.4-Stellung reagieren<sup>10)</sup>. Allerdings läßt sich auch aus dieser Tatsache kein sicherer Schluß auf das Verhalten des Lithiumaluminiumhydrids gegenüber  $\omega$ -Nitrostyrol ziehen, denn es sind mehrere Fälle bekannt, in denen eine Verbindung – z. B. Benzalacetone<sup>7, 11)</sup> – von Grignard-Reagenzien in 1.4-, von Lithiumaluminiumhydrid aber in 1.2-Stellung angegriffen wird.

Es sollte nun festgestellt werden, ob der aus  $\omega$ -Nitrostyrol und Lithiumaluminiumhydrid erhaltene Komplex mit Ketonen reagierte. Die erfolgreiche Umsetzung zu Aminoalkoholen hätte die Deutung des Reaktionsverlaufs von Gilsdorf und Nord bewiesen. Es gelang uns jedoch nicht, Umsetzungsprodukte mit Acetophenon zu isolieren. Die Ursache hierfür kann allerdings auch darin zu suchen sein, daß zwar ein Komplex mit C-Al-Bindung entsteht, daß aber dessen Reaktionsfähigkeit zu gering ist.

Im Gegensatz zu den erfolgreich umgesetzten Komplexverbindungen ist hier das Zwischenprodukt schwer ätherlöslich. Der Komplex aus Nitrostyrol und Lithiumaluminiumhydrid kann zudem auch nicht einen analogen Bau besitzen, wie er für den Komplex aus Zimtaldehyd und Lithiumaluminiumhydrid von Hochstein und Brown formuliert wurde, selbst wenn die Reduktion wie oben angedeutet in analoger Weise verläuft;



auftreten müßte, dessen Bildung wenig wahrscheinlich sein dürfte.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir den Farbwerken Hoechst, insbesondere Herrn Direktor Professor Dr. Dr. h. c. Gustav Ehrhart.

### Beschreibung der Versuche

2-Methyl-3-phenyl-hexandiol-(2.5) (II): In einem mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Rundkolben gab man zu einer äther. Lösung von 7.47 g (0.197 Mol) Lithiumaluminiumhydrid unter dauerndem Rühren während 15 Min. eine Lösung von 50 g (0.34 Mol) Benzalacetone, in 150 ccm Äther tropfenweise zu und erhitze die Mischung 2 Stdn. zum Sieden. Unter fortgesetztem Rühren fügten wir nun langsam trockenes Aceton hinzu. Dabei färbte sich die Lösung unter anfänglich heftiger Reaktion vorübergehend tiefgelb. Insgesamt wurden 100 ccm Aceton hinzugesetzt. Nach 2stdg. Rühren bei Zimmertemperatur wurde mit 10-proz. Schwefelsäure hydrolysiert, die äther. Schicht mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurden die niedrigsiedenden Anteile des Gemischs der Reaktionsprodukte über eine Füllkörperkolonne fraktioniert. Es wurde in der Hauptsache Aceton und 5 ccm einer Fraktion vom Sdp.<sub>760</sub> 92° erhalten. Der Rückstand wurde unter vermindertem Druck aus einem Claisen-Kolben destilliert. Es gingen 12 g Diacetonalkohol (Sdp.<sub>760</sub> 163°;  $n_D^{20}$  1.4301) und 31 g Methyl- $\beta$ -phenyläthylcarbinol (Sdp.<sub>13</sub> 117–119°;  $n_D^{20}$  1.5172) über. Der Rückstand, 16.5 g Diol II, schmolz, aus Wasser umkristallisiert, bei 120°; Ausb. 21% d. Theorie.



<sup>10)</sup> G. D. Buckley, J. chem. Soc. [London] 1947, 1494.

<sup>11)</sup> E. P. Kohler u. M. C. Burnley, Amer. chem. J. 43, 412; C. 1910 II, 157.

2.3-Diphenyl-hexandiol-(2.5) (III): Ähnlich wie im vorigen Versuch beschrieben, ließ man eine Lösung von 5 g (0.034 Mol) Benzalacetone in Äther in eine äther. Lösung von 0.02 Mol Lithiumaluminiumhydrid eintropfen und erhitzte die Mischung anschließend zum Sieden. Nach 30 Min. wurden 20 g Acetophenon hinzugefügt. Die Mischung färbte sich dabei vorübergehend braun und nach weiterem  $\frac{1}{2}$  stdg. Erhitzen hellgelb. Bei Zugabe von mehr Acetophenon war keine Reaktion mehr zu erkennen. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, wurde noch 4 Stdn. im Sieden gehalten und dann mit 10-proz. Schwefelsäure von 0° zersetzt. Die äther. Schicht wurde abgetrennt und die wäßr. Phase dreimal ausgeäthert. Die vereinigten äther. Lösungen wurden je einmal mit verdünnter Hydrogencarbonatlösung und mit wenig Wasser geschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurden überschüss. Acetophenon und die Nebenprodukte (Reduktionsprodukte des Acetophenon und des Benzalacetons) unter vermindertem Druck abdestilliert. Der gelbe, zähflüssige Destillationsrückstand, der keine Neigung zur Kristallisation zeigte, wurde zu möglichst weitgehender Entfernung von destillierbaren Verunreinigungen etwa 10 Min. unter 0.9 Torr auf 180° erhitzt. Nach eintägigem Stehen war der Rückstand schwach getrübt. Er wurde in Äther teilweise gelöst und bald fiel das Diol III als farblos Nieder-schlag aus. Ausb. 0.5 g vom Schmp. 151–154°. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol erhielten wir das Diol in Nadeln vom Schmp. 153.5–154.5°.

$C_{18}H_{22}O_2$  (270.4) Ber. C 80.0 H 8.2 Gef. C 80.1 H 8.0

(Der nach Zerewitinoff bestimmte „aktive Wasserstoff“ entspricht etwa 2 OH-Gruppen im Mol.)

2.3.5-Triphenyl-pentandiol-(2.5) (IV): In der im vorigen Versuch beschriebenen Weise wurden 0.023 Mol Lithiumaluminiumhydrid mit 0.029 Mol (6 g) Benzalacetophenon in äther. Lösung umgesetzt. Nach 5 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurden 15 g Acetophenon hinzugefügt. Die Lösung färbte sich dabei vorübergehend braun. Sie wurde weitere 4 Stdn. im Sieden gehalten und blieb über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Die wie im vorigen Versuch durchgeführte Aufarbeitung ergab nach Abdestillieren der Nebenprodukte und des überschüss. Acetophenons unter vermindertem Druck ca. 7 g eines gelbgefärbten und zähflüssigen Destillationsrückstands. Da anders keine Kristallisation zu erreichen war, versuchten wir, das Produkt teilweise zu destillieren. Nach wenigen Tropfen Vorlauf wurde ein Destillat vom Sdp.<sub>1.0-1.2</sub> 180–200° abgenommen. Nachdem etwa die Hälfte der Substanz übergegangen war, wurde die Destillation abgebrochen, um eine Zersetzung des Rückstandes zu vermeiden. Das Destillat schied nach Behandeln mit Äther und Ligroin bald eine geringe Menge farbloser Kristalle ab, mit denen der Rückstand geimpft wurde, nachdem er mit wenig Benzol und Ligroin angerieben worden war. Nach drei Tagen wurden 0.3 g Rohprodukt isoliert. Das Diol IV schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin bei 131–132°.

$C_{23}H_{24}O_2$  (332.4) Ber. C 83.1 H 7.3 Gef. C 83.1 H 7.4

Hydrierung von  $\beta$ -Phenyl-zimtsäure-äthylester mit Lithiumaluminiumhydrid zum 3.3-Diphenyl-propanol-(1): 0.0165 Mol (4.2 g)  $\beta$ -Phenyl-zimtsäure-äthylester in 50 ccm Äther ließ man im Verlauf von 4 Min. in eine Lösung von 0.024 Mol Lithiumaluminiumhydrid in 36 ccm Äther eintropfen. Die Lösung färbte sich kurze Zeit nach Beendigung des Eintropfens gelb. Sie blieb über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Vor der Hydrolyse mit Schwefelsäure wurde das überschüss. Hydrid mit wenig Wasser zerstört. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierten wir das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck und erhielten 2.4 g (68% d.Th.) eines Destillats vom Sdp.<sub>1.5</sub> 165–175°. Das nochmals destillierte Produkt wurde in Pyridin mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in üblicher Weise umgesetzt. Wir erhielten so den *p*-Nitro-benzoessäureester des 3.3-Diphenyl-propanols-(1); Schmp. 89–90° (Äthanol).

$C_{22}H_{19}O_4N$  (361.4) Ber. C 73.1 H 5.3 Gef. C 73.3 H 5.4

Den ungefähren Gehalt des Reaktionsproduktes an ungesättigtem Alkohol bestimmten wir an einer in einer ebenso durchgeführten Hydrierung gewonnenen und einmal destillierten Probemenge zu etwa 30%. Das angewandte Verfahren – Umsetzen mit einer

bekanntem Bromlösung in Kohlenstofftetrachlorid und Rücktitration mit Thiosulfat nach Zugabe von Kaliumjodidlösung – scheint jedoch bei Verbindungen von der Art der vorliegenden keine sicheren Werte zu liefern, da die Bromanlagerung nur langsam verläuft und mit Nebenreaktionen gerechnet werden muß.

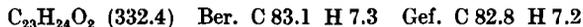
1.2.2-Triphenyl-butandiol-(1.4) (V): 0.019 Mol Lithiumaluminiumhydrid wurden mit 0.0155 Mol (3.9 g)  $\beta$ -Phenyl-zimtsäure-äthylester in äther. Lösung umgesetzt. Nach  $\frac{1}{2}$  stdg. Erhitzen zum Sieden wurden 7 g Benzaldehyd in 50 ccm Äther hinzugegeben. Die Lösung blieb über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann noch mehrere Stunden im Sieden gehalten.

Aus der in üblicher Weise erhaltenen Lösung der Reaktionsprodukte wurde zunächst der Äther abdestilliert und dann die Destillation unter vermindertem Druck fortgesetzt. Sie lieferte 5 g eines Destillats vom Sdp.<sub>13</sub> 83–95°, hauptsächlich Benzaldehyd und Benzylalkohol. Der Rückstand konnte durch Zugabe von Petroläther und Ligroin zur Kristallisation gebracht werden. Die ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden mehrmals aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch umkristallisiert. Dabei wurde das Verhältnis von Benzol und Ligroin so gewählt, daß die Substanz noch dicht unterhalb des Siedepunktes in etwa 5–10 ccm Lösungsmittelgemisch löslich war. Schmp. des Diols V: 128–129.5°; Ausb. 18% d. Theorie.



Der nach Zerewitinoff ermittelte „aktive Wasserstoff“ entspricht annähernd dem bei Anwesenheit von 2 OH-Gruppen im Mol. zu erwartenden.

2.3.3-Triphenyl-pentandiol-(2.5) (VI): Eine Lösung von 0.015 Mol Lithiumaluminiumhydrid in 90 ccm Äther wurden im Verlauf von 3 Min. mit 0.016 Mol (4.0 g)  $\beta$ -Phenyl-zimtsäure-äthylester in 10 ccm Äther tropfenweise versetzt. Nach 2 stdg. Erhitzen wurden 8 g Acetophenon hinzugegeben. Wir hielten nun das Gemisch 2 Stdn. im Sieden, ließen es über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und arbeiteten in der üblichen Weise auf. Nach Abdestillieren des Äthers aus der Lösung der Reaktionsprodukte schieden sich aus dem Rückstand beim Abkühlen farblose Kristalle ab, die mit Äther gewaschen wurden. Ausb. 1.6 g (30% d.Th.) vom Schmp. 183–185°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol schmolz das Diol VI bei 184–185.5°.



2-Methyl-2.3.3-triphenyl-tetrahydrofuran (VII): 0.018 Mol  $\beta$ -Phenyl-zimtsäure-äthylester (4.6 g) in 20 ccm Äther ließ man in eine Lösung von 0.033 Mol Lithiumaluminiumhydrid in 41 ccm Äther eintropfen. Nachdem wir die Reaktionslösung 2 Stdn. im Sieden gehalten hatten, fügten wir 20 g Acetophenon hinzu und ließen das Gemisch über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Anschließend wurde zunächst wie im vorigen Versuch aufgearbeitet. Jedoch wurde nach dem Abdampfen des Äthers aus der Lösung der Reaktionsprodukte die Destillation unter vermindertem Druck fortgesetzt. Bei 81–90°/12 Torr gingen 20 g eines Destillats über, das hauptsächlich aus nicht umgesetztem Acetophenon und Phenyl-methyl-carbinol bestand. Der Rückstand, eine gelbgefärbte viskose Masse, trübte sich nach mehrtägigem Stehenlassen. Auf Zugabe einer geringen Menge Äthanol schieden sich 1.2 g eines krist. Niederschlags ab. Dreimaliges Umkristallisieren aus Äthanol ergab die reine Verbindung VII vom Schmp. 126–127°.

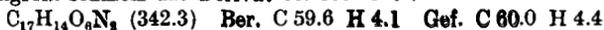


Aus dem Diol VI wurde das 2-Methyl-2.3.3-triphenyl-tetrahydrofuran (VII) durch Befeuchten mit 0.1-proz. Schwefelsäure und anschließendes 10 Min. langes Erhitzen auf 180–190° erhalten; Schmp. 125–126° (nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol). Eine Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs“ nach Zerewitinoff lieferte einen Wert von 0.26 akt. H-Atomen pro Molekül. Da in gleicher Weise mit anderen Alkoholen durchgeführte Bestimmungen stets etwas zu hohe Werte lieferten, erscheint es als erwiesen, daß ein mit VII isomerer ungesättigter Alkohol höchstens in geringer Menge als Verunreinigung im Rohprodukt enthalten sein kann.

$\gamma$ -Methyl-zimtalkohol: In eine Lösung von 0.027 Mol (5.2 g)  $\beta$ -Methyl-zimtsäure-äthylester in 10 ccm Äther ließ man eine Lösung von 0.0135 Mol Lithium-

aluminiumhydrid in 60 ccm Äther während 15 Min. eintropfen. Nach 1stdg. Rühren bei Zimmertemperatur wurde wenig Wasser zugesetzt und dann in üblicher Weise aufgearbeitet. Die Destillation des Endproduktes lieferte 2.5 g (61% d.Th.) Destillat vom Sdp.<sub>17</sub> 144–152°, das, mit 3.5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur umgesetzt, zum 3.5-Dinitro-benzoesäureester des  $\gamma$ -Methyl-zimtalkohols führte.

Nach mehrmaligem Lösen in heißem Benzol und Wiederauskristallisierenlassen durch Zugabe von Ligroin schmolz das Derivat bei 139–140°.



0.079 mMol des Derivats wurden mit Bromlösung in Kohlenstofftetrachlorid (geringer Überschuß) versetzt und 2 Stdn. im Dunkeln stehengelassen. Der Bromverbrauch betrug 0.086 mMol.

Hydrierung des  $\beta$ -Methyl-zimtsäure-äthylesters mit überschüss. Lithiumaluminiumhydrid bei höherer Temperatur: 0.0274 Mol (5.2 g)  $\beta$ -Methyl-zimtsäure-äthylester wurden in 10 ccm Äther gelöst und 0.031 Mol Lithiumaluminiumhydrid in 30 ccm Äther hinzugefügt. Die Lösung wurde 40 Min. im Sieden gehalten; darauf wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand 8 Stdn. auf ca. 110° erhitzt. Nach Abkühlen und Wiederauflösen der entstandenen zähen Masse in Äther wurde wenig Wasser zugesetzt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Das Rohprodukt ergab bei der Vak.-Destillation ein Destillat vom Sdp.<sub>15</sub> 132–139° (1.6 g entspr. 39% d.Th.) neben einem braunen öligen Rückstand. Bromtitration des Destillats ergab je nach Dauer der Einwirkungszeit der Bromlösung (1 und 2 Stdn.) einen Gehalt von 36–43% an ungesätt. Verbindung. Wahrscheinlich enthält die Substanz nach einmaliger Destillation noch Verunreinigungen, die die Bromtitration stören. Die hohe Reaktionstemperatur wirkt sich nachteilig auf die Reinheit des Produktes aus, scheint aber die Ausbeute an gesättigter Verbindung merklich zu erhöhen. (Eine Hydrierung mit überschüss. Lithiumaluminiumhydrid bei gewöhnlicher Temperatur lieferte in 70-proz. Ausbeute ein Produkt mit einem Gehalt von etwa 90% ungesättigter Verbindung.)

3-Methyl-2,3-diphenyl-pentandiol-(2.5) (VIII): In eine Lösung von 0.031 Mol Lithiumaluminiumhydrid in 80 ccm Äther ließ man 5.1 g (0.0269 Mol)  $\beta$ -Methyl-zimtsäure-äthylester in 10 ml Äther eintropfen. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand 4 Stdn. auf ca. 100° erhitzt, abgekühlt und mit etwas Äther und 15 g Acetophenon versetzt. Die Mischung wurde 2 Stdn. im Sieden gehalten, über Nacht stehengelassen und dann wie üblich aufgearbeitet. Die Vak.-Destillation der Reaktionsprodukte ergab 12 g eines Destillats vom Sdp.<sub>15</sub> 91–121°. Der Rückstand wurde mit etwas Benzol versetzt und schied bald darauf eine farblose kristallisierte Substanz aus. Ausb. 2.4 g (33% d.Th.) vom Schmp. 135–138°. Das reine Diol VIII schmilzt bei 142–144° (Benzol).



Versuche zur Hydrierung von Benzalmalonsäure-diäthylester mit Lithiumaluminiumhydrid: Benzalmalonsäure-diäthylester wurde in siedendem Äther mit Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt und das Gemisch in üblicher Weise aufgearbeitet. Wir erhielten bei einer Reaktionsdauer von 12 Stdn. bei vorgelegter Substanz und einem Mol.-Verhältnis Ester/Hydrid = 4/1 44% Benzyl-malonsäure-diäthylester (Sdp.<sub>0.7–8.0</sub> 124–127°), bei 5stdg. Reaktionsdauer, vorgelegter Hydridlösung und einem Mol.-Verhältnis 1/1 49% Benzyl-malonsäure-diäthylester (Sdp.<sub>1.2</sub> 136°). Der Ester wurde durch Verseifen mit alkohol. Natronlauge in Benzylmalonsäure (Schmp. 119–120°, Lit.: 120°<sup>12</sup>) und durch nachfolgendes Erhitzen in Hydrozimtsäure (Schmp. 47.5–48.5°, Lit.: 48.6°<sup>13</sup>) übergeführt.

<sup>12</sup>) J. Scheiber, Liebigs Ann. Chem. 389, 146 [1912].

<sup>13</sup>) Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, 312.