

bei 20° i. Vak. über P₂O₅ entweicht und an feuchter Luft leicht wieder aufgenommen wird; das zweite ist sehr fest gebunden.

C₂₅H₂₆O₈ · 2H₂O (458.5) Ber. C 65.50 H 6.60 Gef. C 66.10 H 6.65 (lufttrocken)

C₃₅H₂₆O₈ · 1H₂O (440.5) Ber. C 68.20 H 6.40 Gef. C 68.69 H 6.53 (getrocknet)

Die getrocknete Substanz (mit 1 H₂O) sintert etwa ab 96° und ist bei etwa 110° geschmolzen.

In Chloroform zeigt die Substanz Mutarotation nach aufwärts. Anfangsdrehung $[\alpha]_D^{20}$: +7.1°, nach 20 Stdn. $[\alpha]_D^{20}$: +0.65° × 5.0/0.142 × 2 = +11.5°, beides für die lufttrockne Substanz berechnet.

Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung ohne vorherige saure Hydrolyse. Sie ist leicht löslich in Chloroform, kann also auch aus diesem Grunde, trotz der Zusammensetzung, kein Gemisch von Galaktose und Triphenylcarbinol sein.

Ihre Acetylierung – 2 g Sbst. (1 Mol.) in einem Gemisch von 2.65 g Acetanhydrid (6 Mol.) und 10 ccm absol. Pyridin, zunächst 12 Stdn. bei 0°, dann 12 Stdn. bei Raumtemperatur, Einrühren in 600 ccm Eiswasser, Absaugen des Niederschlages und Umkristallisieren aus *n*-Butandiol-(1,4) oder durch Fällen der Lösung in Methanol mit Wasser – liefert in guter Ausbeute (Rohprodukt 1.9 g, d. i. 74% d. Th.) eine Tetraacetylverbindung der 6(?)-Trityl-*d*-galaktose, die bei 74° sintert, ohne klar zu schmelzen. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Petroläther und in Wasser schwer bis unlöslich. $[\alpha]_D^{20}$: –0.50° × 5.0/0.0877 × 2 = –14.3° (Chloroform).

C₃₃H₃₄O₁₀ (590.6) Ber. C 67.15 H 5.81 Gef. C 67.15 H 5.70

153. Alfred Dornow und Klaus Jürgen Fust: Über die Reduktion substituierter Cyanessigsäure-äthylester (Reduktionen mit LiAlH₄, VIII. Mittel. *)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]

(Eingegangen am 27. April 1954)

Es wird die Reduktion einiger mono- bzw. disubstituierter Cyanessigsäure-äthylester zu den entsprechenden Aminoalkoholen beschrieben und dargelegt, daß auch die aliphatisch gebundene Carbäthoxy-Gruppe wie die Keto-Gruppe bei einigen der angeführten Derivate einer vollständigen Reduktion zu der Methyl- bzw. Methylen-Gruppe unter relativ einfachen Bedingungen unterliegen kann, und daß bei der Reduktion aliphatischer Nitrile auch sekundäre Amine entstehen können.

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir die Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von Kondensationsprodukten aliphatischer wie aromatischer Aldehyde mit Cyanessigsäure-methylester zu den entsprechenden Aminoalkoholen beschrieben. Die Ausbeuten waren jedoch nur mäßig, vermutlich wegen der vorhandenen Doppelbindung, die in Konjugation zu zwei funktionellen Gruppen steht und die, wie im folgenden gezeigt wird, das Auftreten von Nebenreaktionen begünstigt. Wir wollten zunächst feststellen, ob die Reduktion der entsprechenden gesättigten Verbindungen zu besseren Ergebnissen führt. In der Tat ergab der Benzyl-cyanessigsäure-äthylester das 1-Amino-2-benzylpropanol-(3) in größerer Ausbeute. Erschwert wird aber diese Reduktion

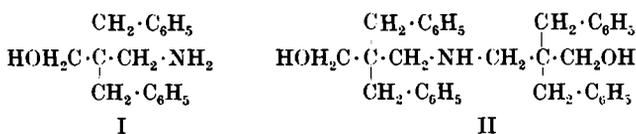
*) VII. Mittel.: A. Dornow u. W. Bartsch, Chem. Ber. 87, 633 [1954].

¹⁾ A. Dornow, G. Messwarb u. H. H. Frey, Chem. Ber. 83, 445 [1950].

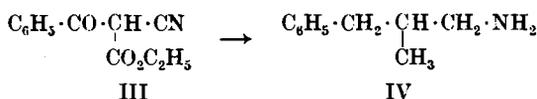
durch das noch vorhandene aktive Wasserstoff-Atom an der substituierten Methylengruppe, da hierdurch die mit Lithiumaluminiumhydrid sich bildende Komplexverbindung noch schwerer ätherlöslich wird.

Nach Ersatz dieses Wasserstoff-Atoms durch eine zweite Benzylgruppe kommt man daher in wesentlich besserer Ausbeute zum entsprechenden Aminoalkohol I, dem 1-Amino-2.2-dibenzyl-propanol-(3).

Entgegen der üblichen Auffassung²⁾, daß bei der Reduktion von Nitrilen mit Lithiumaluminiumhydrid nur primäre Amine entstehen, konnten wir bei dieser Reduktion auch das entsprechende sekundäre Amin II als Oxalat isolieren³⁾.



Im Hinblick auf das Chloromycetin, das ein Derivat eines Amino-diols darstellt, schien uns die Reduktion des Benzoyl-cyanessigsäure-äthylesters (III) von Interesse. Hier verläuft die Reaktion nicht im erwarteten Sinne. Sowohl die Carbäthoxy- als auch die Keto-Gruppe werden zur Methyl- bzw. Methylen-Gruppe reduziert. Es können also auch aliphatisch gebundene Estergruppen mit Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung schon zwischen 0° und Zimmertemperatur in wenigen Stunden in Methylgruppen übergehen.



Da der β -Ketocarbonsäureester III enolisierbar ist und daher mit Lithiumaluminiumhydrid wiederum eine schwerlösliche Komplexverbindung bildet, haben wir auch hier den Wasserstoff an dem mittelständigen C-Atom durch einen Benzylrest ersetzt und erhielten aus dem Benzyl-benzoyl-cyanessigsäure-äthylester den erwarteten Aminoalkohol V, das 1.3-Diphenyl-2-oxymethyl-2-aminomethyl-propanol-(1). Trotz gleichartiger Reaktionsbedingungen tritt also bei diesem substituierten Benzoyl-cyanessigeste keine so durchgreifende Reduktion ein. Ein analoges Ergebnis erhielten wir, als wir von dem Enol-äther, dem β -Methoxy- α -cyan-zimtsäure-äthylester ausgingen, den wir aus Benzoyl-cyanessigeste mit Diazomethan gewannen. Hierbei fiel zunächst nicht der auf dem Wege über das Silbersalz mit Methyljodid⁴⁾ gewonnene Äther an, sondern ein Öl, das erst durch Erhitzen die gesuchte Verbindung mit dem angegebenen Schmelzpunkt ergab. Es ist zu vermuten, daß analoge Isomerieverhältnisse vorliegen, wie F. Arndt, H. Scholz und E. Frobel⁵⁾ am Beispiel des β -Methoxy- α -cyan-crotonsäure-methylesters beobachteten.

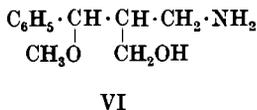
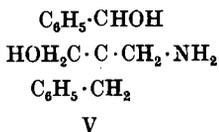
²⁾ U. Solms, *Chimia* [Zürich] **2**, 34 [1951].

³⁾ Vergl. Z. Welvart, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **233**, 1121 [1951].

⁴⁾ A. Haller u. G. Blanc, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **130**, 1592 [1900].

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **521**, 107 [1936].

Obwohl im Methoxy-cyan-zimtsäureester eine Doppelbindung vorliegt, wurde der Aminoalkohol VI, das 1-Amino-2-oxymethyl-3-methoxy-3-phenyl-propan in 65-proz. Ausbeute erhalten. Hieraus sollen später Chloromycetin-Analoga hergestellt werden.



Nach den zuletzt geschilderten Reduktionsergebnissen ist offenbar die Fähigkeit zur Enolbildung bei III unter diesen Bedingungen Voraussetzung für die vollständige Reduktion der Ester- und Keto-Gruppe.

Bei der Reduktion der anfangs erwähnten Aryliden-cyanessigester¹⁾ wird übrigens, wie wir jetzt fanden, mit überschüss. Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Äther die Estergruppe innerhalb kurzer Zeit in die Methylgruppe übergeführt. Da nun vermutlich die Reduktion der Nitril-Gruppe bei 0° nicht vollständig ist und bei höherer Temperatur diese Nebenreaktion in den Vordergrund tritt, erklärt sich, daß die Ausbeuten an Aminoalkohol nur gering waren. Auch die Reduktion des Furfuryliden-cyanessigsäure-äthylesters liefert nur in mäßiger Ausbeute das 1-Amino-2-furfuryl-propanol-(3).

Da das Chloromycetin eine *p*-Nitrophenyl-Gruppierung besitzt, sollte geprüft werden, ob auch substituierte Cyanessigester, die eine aromatisch gebundene Nitrogruppe enthalten, unter Schonung dieser zu den entsprechenden Aminoalkoholen reduziert werden können. Wir untersuchten den *p*-Nitro- α -cyan-zimtsäure-äthylester⁶⁾, den *p*-Nitro- β -methoxy- α -cyan-zimtsäure-äthylester, den *p*-Nitrobenzyl-benzyl-cyanessigsäure-äthylester und den 4,4'-Dinitro-dibenzyl-cyanessigsäure-äthylester⁷⁾. In Äther sind diese Verbindungen schwer löslich. Die Reduktion führten wir daher in einer Lösung von Tetrahydrofuran durch, indem wir die theoretische Menge Lithiumaluminiumhydrid, in Äther gelöst, unter Rühren bei -10° bis -15° im Laufe von 1 Stde. hinzutropfen ließen. Zunächst blieb die Lösung farblos. Aber noch bevor die Hälfte des Lithiumaluminiumhydrids hinzugesetzt war, trat Braunfärbung infolge der Bildung von Azoverbindungen auf. Die erwarteten Aminoalkohole konnten dabei nicht gewonnen werden. Bei höherer Temperatur kam es nur zu verstärkter Bildung der Azoverbindungen. Die Nitril-Gruppe scheint somit bei Verbindungen, die außerdem noch eine aromatische Nitro-Gruppe enthalten, mit Lithiumaluminiumhydrid nicht zum primären Amin reduzierbar zu sein, ohne daß die Nitro-Gruppe angegriffen wird.

Estergruppen z. B. sind dagegen leicht unter Schonung der aromatisch gebundenen Nitro-Gruppe zu reduzieren^{8,9)}, bei Oximen¹⁰⁾ hingegen treten ähnliche Schwierigkeiten auf wie bei den von uns untersuchten Nitrilen.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir dem Verband der Chemischen Industrie.

Beschreibung der Versuche

1. 1-Amino-2-benzyl-propanol-(3): Zu einer Lösung von 1.8 g LiAlH_4 in 100 cm Äther läßt man im Lauf einer Stde. unter Rühren bei Eiskühlung eine Lösung von 8 g Ben-

⁶⁾ M. E. Fiquet, Ann. Chim. Physique (6) 29, 489 [1893].

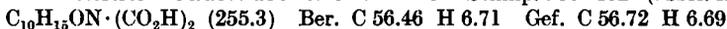
⁷⁾ G. Romeo, Gazz. chim. ital. 32, II, 358 [1902].

⁸⁾ A. Dornow u. G. Winter, Chem. Ber. 84, 309 [1950].

⁹⁾ H. Felkin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 230 Nr. 3, 304 [1950].

¹⁰⁾ C. R. Walter, J. Amer. chem. Soc. 74, 5185 [1952].

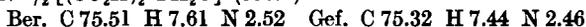
zyl.-cyanessigsäure-äthylester in 100 ccm absol. Äther hinzutropfen. Es wird 1 Stde. bei Zimmertemp. und eine weitere Stde. unter Erhitzen am Rückflußkühler gerührt. Darauf zersetzt man durch vorsichtiges Hinzugeben von 2–3 ccm Wasser, saugt ab, extrahiert den abfiltrierten Niederschlag mehrere Stdn. mit Äther und trocknet die vereinigten äther. Lösungen mit Natriumsulfat. Darauf fällt man den Aminoalkohol mit einer äther. Lösung von wasserfreier Oxalsäure als Oxalat vom Schmp. 150–152° (absol. Alkohol).



Der Misch-Schmp. mit dem nach Dornow und Mitarbb.¹⁾ gewonnenen Oxalatergab keine Erniedrigung.

Löst man das Oxalat in wenig Wasser und versetzt diese Lösung mit verd. Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion, so fällt der Aminoalkohol aus. Man nimmt ihn mit 2mal 50 ccm Äther auf, trocknet die äther. Lösungen mit Natriumsulfat, dampft darauf den Äther ab und erhält 3.5 g (54% d.Th.) des freien Aminoalkohols.

2. 1-Amino-2.2-dibenzyl-propanol-(3) (I): Zu einer Lösung von 3 g LiAlH_4 in 100 ccm Äther läßt man eine Lösung von 20 g Dibenzyl-cyanessigsäure-äthylester in 150 ccm Äther unter Rühren innerhalb von $\frac{1}{2}$ Stde. hinzutropfen. Man rührt 1 Stde. bei Zimmertemp. und 1 Stde. unter Erhitzen am Rückflußkühler. Danach zersetzt man tropfenweise mit 3–4 ccm Wasser, rührt noch 15 Min. und saugt die äther. Lösung vom Niederschlag ab. Der Rückstand wird 4 Stdn. mit Methanol extrahiert, das Methanol i. Vak. abgedampft, der Rest mit Wasser versetzt und der Aminoalkohol 2mal mit je 150 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten äther. Lösungen werden mit Natriumsulfat getrocknet, der Aminoalkohol als Oxalat gefällt und dieses abfiltriert. Gibt man hierzu 80 ccm Wasser von etwa 80°, so löst sich das Oxalat von I, während das von II mit Schmierem durchsetzt ungelöst bleibt. Man trennt es von der wäbr. Lösung und kristallisiert es aus Methanol um. Es verbleiben 2 g (10% d.Th.) des kristallwasserhaltigen, neutralen Oxalats von II, das bei 184° (unt. Zers.) schmilzt.



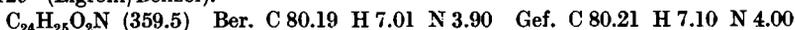
Aus der wäbr. Lösung des Oxalats von I wird der Aminoalkohol wie bei Versuch I gewonnen. Man erhält 13 g (76% d.Th.) farblose Kristalle, die leicht löslich in Benzol und Alkohol, wenig löslich in Äther und schwer löslich in Ligroin sind; Schmp. 114° (Ligroin/Benzol).



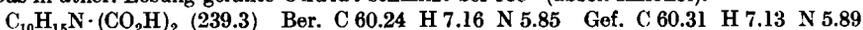
Das in äther. Lösung gefällte Oxalat schmilzt bei 205° (unt. Zers.).



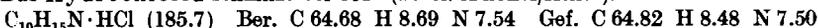
N-Benzoylderivat von I: Man erhitzt eine Lösung von 1 g I in 5 ccm Benzol mit 1 g Benzoylcyanid¹¹⁾ in 5 ccm Benzol 15 Min. unter Rückfluß. Nach dem Abdampfen des Benzols wäscht man aus dem festen Rückstand das überschüss. Benzoylcyanid mit wenig Äther heraus. Das in farblosen Nadeln kristallisierende Benzoylderivat schmilzt bei 129° (Ligroin/Benzol).



3. 1-Amino-2-methyl-3-phenyl-propan (IV): Zu einer Lösung von 5.24 g (0.138 Mol) LiAlH_4 in 200 ccm Äther läßt man eine Lösung von 10 g (0.046 Mol) III in 100 ccm Äther unter Rühren innerhalb von $\frac{1}{2}$ Stde. hinzutropfen. Man rührt noch 4 Stdn. unter Rückfluß, zersetzt darauf mit etwa 6 ccm Wasser, rührt noch 15 Min. und saugt die äther. Lösung vom Niederschlag ab. Den Rückstand extrahiert man 8 Stdn. mit Äther. Die vereinigten äther. Lösungen ergeben nach dem Trocknen und Eindampfen 5.5 g eines gelben Öles. Sdp.₁₅ 111–113° (Lit. Sdp.₁₃ 107.5–108°¹²⁾); Ausb. an IV 4.4 g (64% d. Th.). Das in äther. Lösung gefällte Oxalat schmilzt bei 139° (absol. Alkohol).



Das Hydrochlorid schmilzt bei 161° (absol. Alkohol/Äther).



¹¹⁾ Über die Methode der Acylierung mit α -Ketonitrilen wird demnächst gesondert berichtet. ¹²⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G., Engl. Pat. 365214; C. 1932 II, 1235.

Die Reduktion wurde auch bei 0–15° mit der ber. Menge LiAlH_4 durchgeführt und ergab ebenfalls das Amin, allerdings in geringerer Ausbeute.

4. Benzyl-benzoyl-cyanessigsäure-äthylester: In einer äther. Lösung von 20 g Benzyl-cyanessigsäure-äthylester in 200 ccm absol. Äther werden 2.3 g feinvert. Natrium unter Rühren im Laufe von 1½ Stdn. aufgelöst. Bei Eiskühlung läßt man darauf eine Lösung von 14 g Benzoylchlorid in 50 ccm absol. Äther hinzutropfen. Es wird bis auf den Siedepunkt des Äthers erwärmt, noch 2 Stdn. gerührt, die äther. Suspension dann 2mal mit je 100 ccm Wasser gewaschen und danach eingedampft. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol verbleiben 18.5 g (60% d.Th.) der krist. Verbindung vom Schmp. 94°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ (307.3) Ber. C 74.25 H 5.58 N 4.56 Gef. C 74.16 H 5.75 N 4.69

5. 1,3-Diphenyl-2-oxymethyl-2-aminomethyl-propanol-(1) (V): Zu einer Lösung von 2 g LiAlH_4 in 60 ccm absol. Äther läßt man eine Lösung von 10 g Benzyl-benzoyl-cyanessigsäure-äthylester in 100 ccm absol. Äther bei Eiskühlung unter Rühren innerhalb von 1/2 Stde. hinzutropfen. Man rührt 1 Stde. bei Zimmertemp. und 1 Stde. unter Erhitzen am Rückflußkühler. Danach zersetzt man tropfenweise mit 2–3 ccm Wasser, rührt noch 15 Min. und saugt die äther. Lösung vom Niederschlag ab. Zur Gewinnung des Aminoalkohols V, gelöst in Äther, verfährt man wie bei Versuch 2 beschrieben. Aus dieser Lösung fällt man das Oxalat. Ausb. 7 g (64% d.Th.); Schmp. 80° (unt. Zers.) (absol. Alkohol).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}\cdot\frac{1}{2}[(\text{CO}_2\text{H})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (334.38)

Ber. C 64.65 H 7.23 N 4.19 Gef. C 64.80 H 7.37 N 4.25

6. β -Methoxy- α -cyan-zimtsäure-äthylester: Zu einer äther. Lösung von 10 g Benzoyl-cyanessigsäure-äthylester gibt man bis zur bleibenden Gelbfärbung eine äther. Lösung von Diazomethan hinzu. Nach dem Eindampfen verbleibt ein gelbes Öl, das 3 Stdn. auf 130 bis 140° erhitzt wird. Die beim Erkalten fest werdende Substanz kristallisiert man aus Methanol um und wäscht mit wenig Äther nach. Schmp. 101–102° (in Übereinstimmung mit Literaturangaben).

7. 1-Amino-2-oxymethyl-3-methoxy-3-phenyl-propan (VI): Zu einer Lösung von 1.4 g LiAlH_4 in 50 ccm Äther läßt man unter Rühren bei Eiskühlung eine gesättigte äther. Lösung von 5 g β -Methoxy- α -cyan-zimtsäure-äthylester innerhalb von 1/2 Stde. hinzutropfen. Man rührt 1 Stde. bei Zimmertemp. und eine weitere Stde. unter Erhitzen am Rückflußkühler. Durch tropfenweises Hinzugeben von 2 ccm Wasser wird zersetzt. Die äther. Lösung des Aminoalkohols erhält man wie bei Vers. 2 beschrieben. Das gefällte Oxalat schmilzt bei 147–149° (absol. Alkohol); Ausb. 4 g (65% d.Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}\cdot(\text{CO}_2\text{H})_2$ (285.3) Ber. C 54.73 H 6.71 N 4.91 Gef. C 54.49 H 6.69 N 5.21

8. 1-Amino-2-furfuryl-propanol-(3): Zu einer Lösung von 1.5 g LiAlH_4 in 50 ccm Äther läßt man im Laufe 1 Stde. 5 g Furfuryliden-cyanessigsäure-äthylester in 170 ccm Äther unter Rühren bei Eiskühlung hinzutropfen. Es wird noch 1 Stde. bei Zimmertemp. gerührt, mit 2 ccm Wasser zersetzt und die äther. Lösung des Aminoalkohols wie bei Versuch 1 gewonnen. Das gefällte Oxalat schmilzt bei 135–137° (absol. Alkohol). Ausb. 30% d. Theorie.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}\cdot(\text{CO}_2\text{H})_2$ (245.2) Ber. N 5.71 Gef. N 5.69

9. *p*-Nitro-benzoyl-cyanessigsäure-äthylester: In einer Lösung von 22.6 g Cyanessigsäure-äthylester: (0.2 Mol) in 150 ccm absol. Äther werden 4 g feinvert. Natrium unter Rühren im Laufe von 2 Stdn. aufgelöst. Dann gibt man eine äther. Lösung von 20 g (0.11 Mol) *p*-Nitro-benzoylchlorid hinzu. Es wird unter Erhitzen am Rückflußkühler noch 3 Stdn. weitergerührt. Nachdem man 20 ccm Alkohol hinzugefügt hat, läßt man die äther. Suspension noch 1/2 Stde. stehen, schüttelt dann mit einer Lösung von 30 g Natriumcarbonat in 300 ccm Wasser durch und trennt die wäßr. Schicht ab. Man säuert sie mit verd. Schwefelsäure an, extrahiert mit Benzol, trocknet dieses und erhält nach dem Eindampfen fast farblose Nadeln vom Schmp. 159–160°

(Methanol/Benzol). Ausb. 20 g (71% d.Th.). (Nach der Vorschrift von M. Mavrojannis¹³) erhielten wir nur Ausbeuten unter 15% d.Th.).

10. *p*-Nitro- β -methoxy- α -cyan-zimtsäure-äthylester: Durch Zusammengießen einer äther. Lösung von *p*-Nitrobenzoyl-cyanessigsäure-äthylester und einer Lösung von Diazomethan in Äther und unter nachfolgendem Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben in fast quantitativer Ausbeute schwach gelb gefärbte Kristalle, die aus Methanol umkristallisiert werden. Schmp. 136°.

$C_{13}H_{12}O_5N_2$ (276.2) Ber. N 10.14 Gef. N 10.25

11. *p*-Nitrobenzyl-benzyl-cyanessigsäure-äthylester: In einer äther. Lösung von 30 g Benzyl-cyanessigsäure-äthylester werden 3.5 g feinverteiltes Natrium unter Rühren im Laufe von 1½ Stdn. aufgelöst. Dann gibt man eine Lösung von 25 g *p*-Nitro-benzylchlorid in Äther hinzu. Es wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, darauf filtriert und das zurückbleibende Natriumchlorid mit Äther gewaschen. Der Ätherrückstand wird zur Entfernung des nicht umgesetzten *p*-Nitro-benzylchlorids mit 200 ccm warmem Alkohol ausgezogen. Der verbleibende Rückstand wird dann aus Benzol/Ligroin bzw. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 29 g (58% d.Th.); Schmp. 131°.

$C_{19}H_{18}O_4N_2$ (338.4) Ber. C 67.44 H 5.36 N 8.28 Gef. C 67.55 H 5.40 N 8.37

154. Hermann Stetter und Marianne Coenen: Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren, VIII. Mitteil.*): Zur Kenntnis der Michael-Addition bei 1-Alkyl-cyclohexandionen-(2.6)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 27. April 1954)

Durch Michael-Addition von 1-Methyl-cyclohexandion-(2.6) und 1-Allyl-cyclohexandion-(2.6) an Acrylnitril und Acrylsäureester in absol. Alkohol konnten unter gleichzeitiger Alkohololyse die Ester der offenkettigen δ -Ketosäuren erhalten werden, die durch Verseifung und Wolff-Kishner-Reduktion γ -Methyl-azelainsäure und γ -Allyl-azelainsäure ergaben.

In der letzten Veröffentlichung dieser Reihe konnten wir zeigen, daß die Michael-Addition von Dihydroresorcin an α,β -ungesättigte Ester, Nitrile oder Ketone eine einfache Möglichkeit bietet, um zu in 2-Stellung alkylierten Dihydroresorcinen zu gelangen. Die Addukte konnten durch das vereinfachte Verfahren der Säurespaltung und Reduktion (direkte Wolff-Kishner-Reduktion) in langkettige Carbonsäuren übergeführt werden. Die Ausbeuten bei der Spaltung und Reduktion waren bei einigen der angeführten Beispiele nicht zufriedenstellend, da bei der Säurespaltung bereits wieder eine teilweise Rückspaltung der Addukte eintritt.

Da die Säurespaltung der in 2-Stellung dialkylierten Dihydroresorcine sehr viel leichter und glatter erfolgt als bei den Monoalkylierungsprodukten¹⁾, war zu erwarten, daß solche Michael-Addukte, welche diesen dialkylierten Dihydroresorcinen entsprechen, bei der Säurespaltung und Reduktion bessere Ausbeuten an langkettigen Carbonsäuren ergeben würden als die früher beschriebenen Addukte.

¹³) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **132**, 1054 [1901].

*) VII. Mitteil.: H. Stetter u. M. Coenen, Chem. Ber. **87**, 869 [1954].

1) H. Stetter u. E. Klauke, Chem. Ber. **86**, 513 [1953].