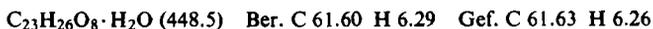


Wasser 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Tags darauf wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt. Nach Entfernung bräunlich gefärbter Bestandteile mit 10 ccm Essigester wurden fast farblose dicke Nadeln erhalten, welche nach einmaligem Umlösen aus heißem Wasser bei 169° schmolzen.

Die Essigesterlösung wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in 8 ccm 0.3-proz. methanol. Natronlauge gelöst, 40 Min. unter Rückfluß gekocht und dann in 50 ccm kaltes Wasser eingegossen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde die Lösung mit Essigester extrahiert, die Essigesterextrakte i. Vak. eingedampft und in 1 ccm 95-proz. Äthanol gelöst. Die äthanol. Lösung erstarrte zu einer farblosen seidigen Kristallmasse, welche abgesaugt und mit Äthanol gewaschen wurde. Ausb. 0.2 g, Schmp. 168–169°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus 95-proz. Äthanol schmolzen die farblosen Kristalle bei 171°, Misch-Schmp. mit authent. *Dihydroderrissäure* ohne Depression.



Die Hydrogencarbonatlösung wurde angesäuert und mit Essigester ausgezogen. Nach Vertreiben des Lösungsmittels, Zugabe von 1 ccm 95-proz. Äthanol und Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde eine geringe Menge Dihydroderrissäure (ca. 0.02 g) erhalten.

## HERBERT JÄGER und WINFRIED FÄRBER

### Die Alanatreduktion von $\beta$ -Carbonyl-oxalylsäure-estern

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 11. April 1959)

$\beta$ -Carbonyl-oxalylsäure-ester sind Vinyloge der Carbonsäureester, die bei der Alanatreduktion, neben den erwarteten 1.2.4-Triolen, durch Hydrogenolyse der Oxogruppe auch 1.2-Diole liefern. Die Ausbeuten an 1.2-Diolen steigen mit dem Enolisierungsgrad der Carbonyloxalylsäure-ester an.

Die  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion von Aldehyden und Ketonen bleibt bekanntlich auf der Stufe des primären und sekundären Alkohols stehen. Die Hydrogenolyse der Carbonylfunktion, die unter Verlust des Sauerstoffs zur Methyl- bzw. Methylengruppe führt, ist dagegen mit  $\text{LiAlH}_4$  im wesentlichen nur bei aromatischen Aldehyden und Ketonen beschrieben. Allerdings muß in diesen Fällen die Reduktion unter Verwendung eines erheblichen Überschusses an Alanat unter verschärften Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Die Hydrogenolyse tritt auch dann nur ein, wenn in Aromaten in *ortho*- oder *para*-Stellung zur Carbonylfunktion eine Amino- oder Methoxygruppe steht. So wird von L. H. CONOVER und D. S. TARBELL<sup>1)</sup> die Reduktion von *p*-Aminobenzophenon zu *p*-Aminodiphenylmethan mit Alanat beschrieben. Aus 3-Acetyl- und 3-Butyryl-pyrrol erhielten A. TREIBS und H. SCHERER<sup>2)</sup> mit über-

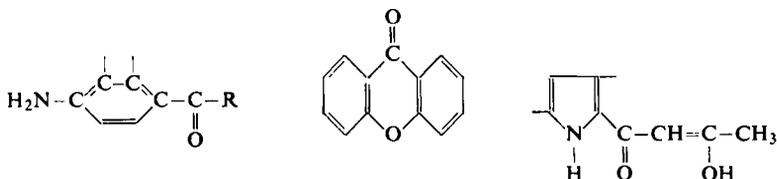
<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. **72**, 3586 [1950].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **589**, 188 [1954].

schüssigem  $\text{LiAlH}_4$  Kryptopyrrol und 3-Butyl-pyrrol. Xanthon geht mit Alanat fast quantitativ in Xanthen über<sup>3)</sup>.

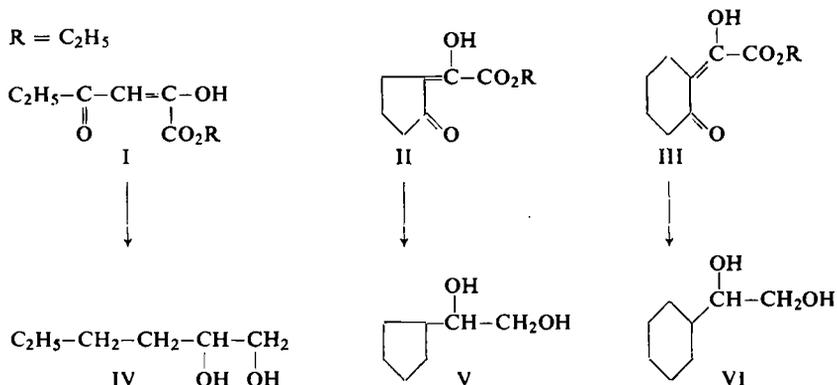
Einen der seltenen Fälle, in denen die Carbonylgruppe in nicht aromatischer Bindung zur Methylengruppe reduziert wurde, führen TREIBS und SCHERER<sup>2)</sup> an, die bei der Alanatreduktion von 2,4-Dimethyl-5-acetacetyl-pyrrol das 2,4-Dimethyl-5-butryl-pyrrol gewannen.

In den Carbonsäureestern und -amiden unterliegt die CO-Gruppe bei der Reduktion mit Alanat immer der Hydrogenolyse, so daß als Reduktionsprodukte primäre Alkohole bzw. Amine erhalten werden. Die unter l. c.<sup>1-3)</sup> zitierten Verbindungen können nun als Vinyloge der Ester und Amide aufgefaßt werden, wie z. B. im Falle des *p*-Aminobenzophenons, in welchem zwischen CO- und  $\text{NH}_2$ -Gruppe eines Säureamids zwei Vinylgruppen eingeschaltet sind, während im Xanthon zwischen CO und Sauerstoff eines Esters sich eine Vinylgruppe befindet. Im 2,4-Dimethyl-5-acetoacetyl-pyrrol sind Enolhydroxyl und Carbonyl ebenfalls durch eine Vinylgruppe miteinander verbunden.



Die Hydrogenolyse der Carbonyle in den angeführten Fällen bietet somit neue Beispiele für das Vinylogieprinzip.

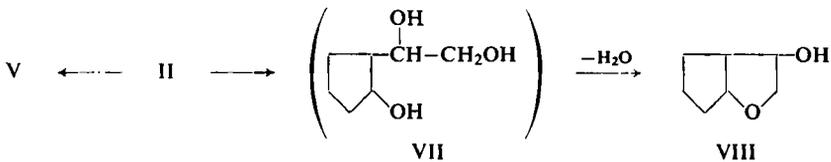
Uns interessierte die Frage, ob auch bei aliphatischen vinylogischen Verbindungen durch Alanatreduktion eine an sich nicht zu erwartende Hydrogenolyse, insbesondere von Ketonen, eintrat. An Oxalylsäure-estern aliphatischer und cycloaliphatischer Ketone läßt sich nun zeigen, daß die Reduktion mit überschüssigem  $\text{LiAlH}_4$  in der Tat unter Hydrogenolyse der Ketogruppe verläuft. Die Äthylester der Propionylbrenztraubensäure (I), Cyclopentanon-oxalylsäure (II) und Cyclohexanon-oxalyl-



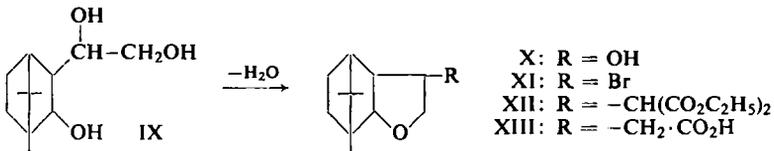
<sup>3)</sup> A. MUSTAFA und M. K. HILMY, J. chem. Soc. [London] 1952, 1343.

säure (III) liegen in hochenolisierter Form vor<sup>4)</sup> und stellen als solche Vinyloge der Carbonsäureester dar.

Durch das im Überschuß eingesetzte  $\text{LiAlH}_4$  wird außer der Ketogruppe auch noch der Oxalylsäurerest reduziert, so daß als Endprodukte der durchgreifenden Alanat-Reduktion der obigen Ketooxalylsäureester schließlich 1.2-Diole resultieren. Wir erhielten so aus I, II und III Hexandiol-(1.2) (IV), Cyclopentyl-äthylenglykol (V) und Cyclohexyl-äthylenglykol (VI). Zur Charakterisierung wurden die Diole in ihre Bis-*p*-nitrobenzoate übergeführt. Weiter ließen sie sich durch Perjodsäuretitration quantitativ bestimmen, wodurch die 1.2-Stellung der Hydroxylgruppen gesichert war. Es kann noch nicht entschieden werden, ob die Reduktion des Oxalylsäurerestes erst nach völliger Hydrogenolyse der Ketogruppe einsetzt, denn neben den Diolen wurden auch die normal zu erwartenden 1.2.4-Triole gefaßt, die z. T. als solche und in Form ihrer inneren Anhydride als 3-Hydroxy-tetrahydrofuran-Derivate isoliert wurden. Als Beispiel seien die bei der Alanat-Reduktion von II erhaltenen Reduktionsprodukte aufgeführt:



Daß ein 1.2.4-Triol analog dem nicht isolierten VII in ein Tetrahydrofuran-derivat wie VIII übergeht, konnte am  $\alpha$ -[2-Hydroxy-camphanyl-(3)]-äthylenglykol (IX) gezeigt werden, das beim Erhitzen mit chlorwasserstoffhaltigem Eisessig unter Wasserabspaltung glatt 3-Hydroxy-2.3.4.5-tetrahydro-[camphano-3'.2':4.5-furan] (X) lieferte.



Das Triol IX wurde auf folgendem Weg dargestellt: Durch Reduktion der Campher-oxalylsäure mit Natriumamalgame nach J. B. TINGLE<sup>5)</sup> wurde das Lacton der Camphanol-(2)-hydroxyessigsäure-(3) erhalten, das durch Alanat-Reduktion in IX überging.

Verbindung X wurde als *p*-Nitrobenzoat charakterisiert. Durch Oxydation von X mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessig wurde das zugehörige Keton gewonnen, das ein Semicarbazon liefert. Mit  $\text{HBr}$ /Eisessig entsteht aus X das Bromid XI, das mit Na-Malonester XII ergibt. Dieses geht durch Verseifung und Decarboxylierung in 2.3.4.5-Tetrahydro-[camphano-3'.2':4.5-furan]-essigsäure-(3) (XIII) über.

Die Reduktion der vinylogenen Carboxylgruppe mit Lithiumaluminiumhydrid dürfte mechanistisch weitgehend der Reduktion des Carboxyls entsprechen. Die exakte Stufenfolge und der feinere Chemismus der Reduktion der freien Carboxylgruppe

<sup>4)</sup> H. HENECKA, Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen, S. 105, Springer-Verlag, Heidelberg 1950.

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] 57, 654 [1890].

sind allerdings noch ungeklärt, so daß auch in unserem Falle keine konkreten Aussagen über den Ablauf der Reduktion gemacht werden können.

Der Vergleich der Ausbeuten an den Diolen IV, V und VI zeigt, daß hohe Enolisation der Ketooxalylsäureester die Bildung der Diole gegenüber den 1.2.4-Triolen begünstigt. Cyclopentanon-oxalylester (II) ist nach H. HENECKA<sup>4)</sup> und R. MAYER<sup>6)</sup> nicht decarboxylierbar, was für eine praktisch 100-proz. Enolisation spricht, da nur die im Keto-Enol-Gleichgewicht der Oxalylester vorhandene Ketoform beim Erhitzen CO abspalten kann. Aus Cyclohexanon-oxalylester (III) wird dagegen beim Erhitzen unter CO-Verlust Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1) erhalten<sup>7)</sup>, wonach III z. T. in der Ketoform vorliegen muß. In Übereinstimmung hiermit entstand bei der Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> aus II das Diol V in 81-proz. Ausbeute, während das Triol VII bzw. sein Anhydrid VIII nur zu 12% anfiel. Dagegen ergab III nur 24% an VI, aber 45% an Triol bzw. dessen Anhydrid, dem 3-Hydroxy-4.5-tetramethylen-tetrahydrofuran.

Dem FONDS DER CHEMIE haben wir für die Gewährung einer Forschungsbeihilfe zu danken.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Propionyl-brenztraubensäure-äthylester (I)*: Darst. nach DIELS und Mitarbb.<sup>8)</sup>. Gelbliches Öl vom Sdp.<sub>1</sub> 80–82°, Ausb. 60% d. Th.

*Cyclopentanon-(2)-oxalylsäure-(1)-äthylester (II)*: Die von R. MAYER<sup>6)</sup> und S. RUHEMANN<sup>9)</sup> stammenden Angaben wurden etwas modifiziert, so daß der Ester in solcher Reinheit anfiel, daß er bereits beim Destillieren kristallisierte.

Die Lösung von 23 g Natrium in 300 ccm Äthanol wurde unter Eis/Kochsalz-Kühlung und kräftigem Rühren langsam mit der Mischung von 146 g (1 Mol) *Oxalsäure-diäthylester* und 92 g (1.1 Mol) *Cyclopentanon* versetzt. (Um die Bildung von Cyclopentanon-di-oxalylsäure-ester zu unterdrücken, wurde ein geringer Überschuß an Cyclopentanon genommen.) Der erstarrte Kolbeninhalt wurde 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, am nächsten Tag mit 100 ccm 10*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neutralisiert und der Alkohol bei etwa 50° abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, schwefelsäurefrei gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers ging der Ester nach 3maliger Destillation als hellgelbes Öl über, das im Kühler bereits kristallisierte. Sdp.<sub>0.1</sub> 94–96°. Aus Pentan Schmp. 29°. Ausb. 100 g (55% d. Th.).

*Cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(1)-äthylester (III)*: Der Ester wurde im wesentlichen nach KÖTZ und MICHELS<sup>7)</sup> dargestellt und durch Einleiten von Wasserdampf sofort zur freien Säure verseift. Durch kräftige Dampfentwicklung wurde die Verseifung in möglichst kurzer Zeit beendet, um die bereits beginnende CO-Abspaltung gering zu halten. Im Destillationskolben blieb die freie Säure als Öl zurück, das am nächsten Tag erstarrt war. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Wasser Schmp. 121°. Zur Rückveresterung wurde die Lösung von 170 g Cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(1) in 600 ccm absol. Äthanol mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, am anderen Tage 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und dann i. Vak. eingeengt. Nach Zugabe von Wasser wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Teilweise Decarboxylierung war bei der Destillation nicht zu vermeiden, und erst nach 3maliger Destillation ging III bei

6) Chem. Ber. 88, 1864 [1955].

7) A. KÖTZ und A. MICHELS, Liebigs Ann. Chem. 350, 210 [1906].

8) O. DIELS, J. SIELISCH und E. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1328 [1906].

9) J. chem. Soc. [London] 101, 1732 [1912].

153–155°/11 Torr über. Ausb. 79 g (40% d. Th.). Als Vorlauf wurde Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester bei 108°/11 Torr erhalten.

*Hexandiol-(1.2) (IV)*: Zu einer Suspension von 25 g  $\text{LiAlH}_4$  in 300 ccm wasserfreiem Äther ließ man unter kräftigem Rühren und guter Kühlung eine Lösung von 86.5 g (0.5 Mol) I zutropfen und erhitzte danach noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden. Unter guter Kühlung zersetzte man dann die Alkoholkomplexe und überschüssiges  $\text{LiAlH}_4$  mit 4 *n*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ätherte erschöpfend aus und trocknete die Ätherlösung mit Natriumsulfat. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, zähe Öl ging bei 83–85°/0.5 Torr über (Lit.<sup>10</sup>): Sdp.<sub>5</sub> 100°. Ausb. 10 g (17% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$  (118.2) Ber. C 61.07 H 11.95 Gef. C 61.23 H 10.54

*Bis-p-nitrobenzoesäureester von IV*: Die Lösung von 2 g IV in 20 ccm Pyridin wurde unter Kühlung mit 5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Nach 12 Stdn. wurde in 100 ccm 4 *n*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingegossen, der ausgefallene Ester in Äther aufgenommen und erst mit Wasser, dann mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Ester wurde aus Methanol in gelben Blättchen erhalten. Schmp. 136–138°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8$  (416.4) Ber. C 57.69 H 4.84 N 6.73 Gef. C 57.70 H 4.52 N 6.74

*Perjodsäuretitration von IV*: 65.5 mg IV wurden mit 35 ccm Wasser und 20 ccm *n*/<sub>10</sub> Natriumperjodat bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nach 30 Min. wurden 1 g Kaliumhydrogencarbonat, 25 ccm *n*/<sub>10</sub> Natriumarsenit und 0.5 g KJ zugegeben. Nach weiteren 15 Min. wurde mit *n*/<sub>10</sub> Jod unter Stärkezusatz titriert. Unter gleichen Bedingungen wurde ein Blindversuch durchgeführt. Verbrauch 10.9 ccm *n*/<sub>10</sub> Jod = 98.33% IV (1 ccm *n*/<sub>10</sub> Jod = 5.9086 mg IV).

*Cyclopentyl-äthylenglykol (V) und 3-Hydroxy-4.5-trimethylen-tetrahydrofuran (VIII)*: 61 g II ( $\frac{1}{3}$  Mol) wurden einer Suspension von 25 g  $\text{LiAlH}_4$  in 300 ccm absol. Äther unter Rühren und guter Kühlung tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und über Nacht stehengelassen. Dann wurde mit Wasser zersetzt und die ausgefallenen Hydroxyde mit verd. Schwefelsäure gelöst. Nach dem Abtrennen der äther. Schicht wurde die wäßrige Phase bis zur völligen Klärung auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung wurde 5mal mit jeweils kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt und die vereinigten äther. Lösungen ohne vorheriges Waschen über Natriumsulfat getrocknet. (Da insbesondere das Glykol in Wasser löslich ist, treten beim Waschen der äther. Lösung mit Wasser erhebliche Verluste auf.) Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende ölige Rückstand gab bei der Destillation 2 Fraktionen: 1. Sdp.<sub>0.5</sub> 70°, 2. Sdp.<sub>0.5</sub> 70–120°. Bei nochmaliger Destillation dieser Fraktionen wurden konstant siedende Öle erhalten. Bei Sdp.<sub>0.5</sub> 50° ging ein farbloses Öl über, das nur schwer wasserlöslich war und keine Enolreaktion mehr gab. Ausb. 5 g (12% d. Th.). Das Produkt erwies sich als das *3-Hydroxy-4.5-trimethylen-tetrahydrofuran* (VIII). Bei Sdp.<sub>0.5</sub> 106° ging das *Cyclopentyl-äthylenglykol* (V) als schwach gelbes Öl über, das nach einiger Zeit durchkristallisierte. Aus Essigester + Petroläther farblose Nadeln, Schmp. 64°, in Wasser löslich, Enolreaktion negativ. Ausb. 35 g (81% d. Th.).

*p-Nitrobenzoesäureester von VIII*: In eine Lösung von 2 g VIII in 15 ccm Pyridin wurden unter Kühlung 3 g *p*-Nitrobenzoylchlorid eingetragen. Nach 12 Stdn. wurde in 70 ccm 4 *n*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingegossen, der ausgefallene Ester in Äther aufgenommen und die äther. Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Nitroester kristallisierte aus Methanol in fast farblosen Nadeln. Schmp. 110–111°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_5$  (277.3) Ber. C 60.62 H 5.45 N 5.05 Gef. C 60.71 H 5.39 N 5.00

<sup>10</sup>) A. WALTI, J. Amer. chem. Soc. 56, 2725 [1934].

*Bis-p-nitrobenzoesäureester von V:* 1 g V und 3 g *p*-Nitrobenzoylchlorid in 15 ccm trockenem Pyridin ergaben, in üblicher Weise aufgearbeitet, nach dem Umkristallisieren aus Essigester hellgelbe Kristalle. Schmp. 131–132°.

$C_{21}H_{20}N_2O_8$  (428.4) Ber. C 58.87 H 4.71 N 6.54 Gef. C 59.02 H 4.24 N 6.44

*Bis-3.5-dinitrobenzoesäureester von V:* Aus 1 g V und 3 g 3.5-Dinitrobenzoylchlorid wie vorstehend. Aus Essigester + Petroläther braungelbe Kristalle. Schmp. 140°.

$C_{21}H_{18}N_4O_{12}$  (518.4) Ber. C 48.65 H 3.47 N 10.80 Gef. C 48.96 H 3.20 N 10.74

*Perjodsäuretitration von V:* Die Bestimmung wurde, wie beim Hexandiol beschrieben, durchgeführt. 1 ccm  $n_{10}$  Jod = 6.5081 mg V. 48.6 mg V verbrauchten 7.45 ccm  $n_{10}$  Jod, entspr. 99.78% V.

*Cyclohexyl-äthylenglykol (VI) und 3-Hydroxy-4.5-tetramethylen-tetrahydrofuran:* Eine Lösung von 99 g (0.5 Mol) Cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(1)-äthylester (III) in 100 ccm absol. Äther ließ man einer Suspension von 40 g LiAlH<sub>4</sub> in 500 ccm Äther unter Rühren und Eis/Kochsalz-Kühlung zutropfen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte, wie bei der Reduktion des Cyclopentanon-(2)-oxalylsäure-(1)-äthylesters beschrieben. Die äther. Lösungen der Reduktionsprodukte wurden auch hier nicht mit Wasser gewaschen, um Verluste zu vermeiden. Der Rückstand der äther. Lösung ergab nach 2maliger Destillation 2 Fraktionen. Bei Sdp.<sub>1</sub> 81–84° wurde ein dünnflüssiges, farbloses Öl erhalten, das sich als 3-Hydroxy-4.5-tetramethylen-tetrahydrofuran erwies. Ausb. 33 g (45% d. Th.). Bei Sdp.<sub>0.75</sub> 115–118° gingen 17 g (24% d. Th.) VI als gelbliches, zähflüssiges Öl über.

*p-Nitrobenzoesäureester des 3-Hydroxy-4.5-tetramethylen-tetrahydrofurans:* In eine Lösung von 2 g des sekundären Alkohols in 15 ccm Pyridin wurden unter Kühlung 3 g *p*-Nitrobenzoylchlorid eingetragen. Nach 12stdg. Aufbewahren wurde in verd. Schwefelsäure eingegossen, in Äther aufgenommen und die äther. Lösung mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein zähflüssiges Öl zurück, das mit Petroläther (Siedebereich 60–90°) mehrmals ausgekocht wurde. Nach dem Erkalten der Petrolätherextrakte fielen Kristalle aus, die aus 70-proz. Äthanol umkristallisiert wurden. Schmp. 140° (ab 120° Subl.).

$C_{15}H_{17}NO_5$  (291.3) Ber. N 4.81 Gef. N 4.83

*Bis-p-nitrobenzoesäureester von VI:* Die Veresterung wurde, wie bei V beschrieben, vorgenommen. Schmp. 116–117° aus Methanol.

$C_{22}H_{22}N_2O_8$  (442.4) Ber. N 6.33 Gef. N 6.39

*Perjodsäuretitration von VI:* Die Bestimmung wurde, wie bei IV beschrieben, durchgeführt. 1 ccm  $n_{10}$  Jod = 7.2104 mg VI. 127.4 mg VI verbrauchten 17.9 ccm  $n_{10}$  Jod, entspr. 101% VI.

*$\alpha$ -[2-Hydroxy-camphanyl-(3)]-äthylenglykol (IX):* Das durch Reduktion von Campher-oxalylsäure mit Natriumamalgam nach TINGLE<sup>5)</sup> erhaltene Lacton der Camphanol-(2)-hydroxyessigsäure-(3) schmolz bei 75–76°. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 81° an. Das Lacton ließ sich nach Verseifung mit methanol. Kalilauge mit Salzsäure gegen Phenolphthalein scharf titrieren und ergab den berechneten Wert.

21 g dieses Lactons ( $1/10$  Mol) in 30 ccm Äther wurden einer Suspension von 10 g LiAlH<sub>4</sub> in 200 ccm Äther unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise zugegeben. Nach 8stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde wie üblich aufgearbeitet, das Triol in Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das Triol erstarrte schnell und wurde aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 64–65°.

*Tris-p-nitrobenzoesäureester von IX*: Aus 2 g IX in 30 ccm Pyridin und 5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid. Schmp. 126° aus Essigester + Petroläther.

$C_{33}H_{31}N_3O_{12}$  (661.6) Ber. N 6.35 Gef. N 6.05

*Semicarbazon des 3-Oxo-2.3.4.5-tetrahydro-[camphano-3'.2':4.5-furans] aus IX*: Die Lösung von 0.7 g Chromsäureanhydrid in 30 ccm Eisessig wurde mit 2.1 g IX versetzt und kurz auf dem Wasserbad erwärmt. (In der sauren Lösung geht IX durch Wasserabspaltung in X über, das dann zur Oxoverbindung oxydiert wird.) Die Farbe des Gemisches war dann nach Grün umgeschlagen. Nach dem Abziehen des Eisessigs i. Vak. wurde das zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen und die Lösung mit Wasser neutral gewaschen. Der Äther wurde abgedampft und die in Methanol gelöste Oxoverbindung 30 Min. mit je 2 g Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat, in wenig Wasser gelöst, erwärmt. Das nach dem Erkalten ausgefallene Semicarbazon wurde nach dem Waschen mit Wasser aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 224–228°.

$C_{13}H_{21}N_3O_2$  (251.3) Ber. C 62.12 H 8.42 N 16.72 Gef. C 62.59 H 7.93 N 16.85

*3-Hydroxy-2.3.4.5-tetrahydro-[camphano-3'.2':4.5-furan] (X)*

a) *Durch Alanatreduktion von Campher-oxalylsäure-äthylester*, wie bei II beschrieben. Sdp.<sub>2.5</sub> 132°.

b) *Durch Wasserabspaltung aus IX*: IX wurde mit der 10fachen Menge Eisessig, der 10% an konz. Salzsäure enthielt, 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Eisessig und Salzsäure wurden i. Vak. weitgehend entfernt, der Rückstand in Äther gelöst und die Lösung neutral gewaschen. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Öl wurde wie oben destilliert. Sdp.<sub>2.5</sub> 132°.

$C_{12}H_{20}O_2$  (196.3) Ber. C 73.42 H 10.20 Gef. C 72.67 H 10.15

*3-Brom-2.3.4.5-tetrahydro-[camphano-3'.2':4.5-furan] (XI)*: 20 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) X blieben mit 60 ccm einer 50-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig 1 Stde. stehen. Danach wurde noch 3 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt und dann Eisessig und HBr i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde, in Äther gelöst, neutral gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers wurde mit Benzol azeotrop wasserfrei destilliert. Danach ging das Bromid als farbloses Öl bei 120–122°/2.5 Torr über. Aus viel Pentan große, plattenförmige Kristalle. Schmp. 51°. Ausb. 87% d. Th.

$C_{12}H_{19}BrO$  (259.2) Ber. C 55.60 H 7.39 Br 30.83 Gef. C 56.37 H 7.61 Br 31.26

Die Brombestimmung wurde, nach Verseifung mit  $n/2$  methanolischer Kalilauge, nach VOLHARD durchgeführt.

*2.3.4.5-Tetrahydro-[camphano-3'.2':4.5-furan]-malonsäure-(3)-diäthylester (XII)*: Die Lösung von 2.3 g Natrium in 75 ccm absol. Äthanol wurde mit 24 g (50% Überschub) Malonsäure-diäthylester versetzt. Unter Rühren wurden 26 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) XI in 50 ccm Äthanol tropfenweise zugegeben und anschließend auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung nicht mehr alkalisch reagierte. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und XII mit Äther extrahiert. Nach dem Waschen und Trocknen der äther. Lösung wurde der Äther abgedampft und anschließend XII als zähflüssiges, bald erstarrendes Öl bei 155°/0.1 Torr überdestilliert. Aus Petroläther Schmp. 65°. Ausb. rund 90% d. Th.

$C_{19}H_{30}O_5$  (338.4) Ber. C 67.44 H 8.94 Gef. C 67.33 H 8.78

*2.3.4.5-Tetrahydro-[camphano-3'.2':4.5-furan]-malonsäure-(3)*: Aus 34 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) XII wurde durch Verseifen mit 30 ccm 50-proz. Natronlauge nach üblicher Aufarbeitung ein schnell erstarrendes Öl erhalten. Schmp. 127° aus Benzol + Petroläther. Ausb. 90% d. Th.

2.3.4.5-Tetrahydro-[camphano-3'.2':4.5-furan]-essigsäure-(3) (XIII): Das vorstehend beschriebene Malonsäurederivat wurde bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Abspaltung auf 160 bis 170° erhitzt. Die ölige Säure kristallisierte bald durch. Sdp.<sub>0,1</sub> 170°. Schmp. 50–51° aus Pentan. Ausb. 65% d. Th.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (238.3) Ber. C 70.54 H 9.31 Gef. C 71.01 H 9.36

LEOPOLD HORNER,  
HELLMUT HOFFMANN, HANS G. WIPPEL und GÜNTHER KLAHRE

Phosphororganische Verbindungen, XX<sup>1)</sup>

**Phosphinoxyde als Olefinierungsreagenzien**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 17. April 1959)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Clemens Schöpf  
zum 60. Geburtstag  
in Verehrung gewidmet. L. Horner*

Phosphinoxyde (und Phosphonate) mit einer zur PO-Gruppierung nachbarständigen CH-Gruppe setzen sich mit Aldehyden und Ketonen unter Mitwirkung von Basen — vorteilhaft Kalium-tert.-butylat — zu Olefinen um. Die Reaktion verläuft über die Stufe der β-Hydroxy-alkylphosphinoxyde. Ein Vertreter dieser Verbindungsklasse, auf einem übersichtlichen Weg synthetisiert, zerfällt in Anwesenheit von Kalium-tert.-butylat in Phosphinsäure und Olefin. — Mit Phenyl-lithium in α-Stellung metallierte Phosphinoxyde reagieren mit Carbonylverbindungen zu β-Hydroxy-alkylphosphinoxyden. Durch Umsetzung von Phosphinoxyden mit Carbonsäureestern und Kalium-tert.-butylat als Kondensationsmittel entstehen β-Keto-alkylphosphinoxyde.

In der XII. Mitteilung dieser Reihe<sup>2)</sup> wurde gezeigt, daß die P=O-Gruppierung in Phosphinoxyden und Phosphonsäureestern einen deutlich aktivierenden Einfluß auf benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen ausübt. Dieser äußerte sich einmal im Vorhandensein von Zerewitinoff-aktivem Wasserstoff, zum anderen in der Kondensationsfähigkeit mit Ketonen. Hierbei wurden jedoch nicht die in Analogie zur Aldolkondensation erwarteten β-Hydroxy-alkylphosphinoxyde II isoliert, sondern Olefine III und Phos-

<sup>1)</sup> XIX. Mittel.: L. HORNER, P. BECK und H. HOFFMANN, Chem. Ber. 92, 2088 [1959].

<sup>2)</sup> L. HORNER, H. HOFFMANN und H. G. WIPPEL, Chem. Ber. 91, 61 [1958].