

FERDINAND BOHLMANN, RUDOLF ENKELMANN und
WOLFRAM PLETTNER

Polyacetylenverbindungen, LXI¹⁾

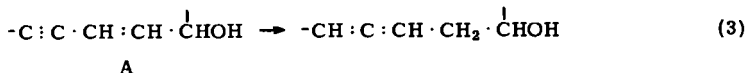
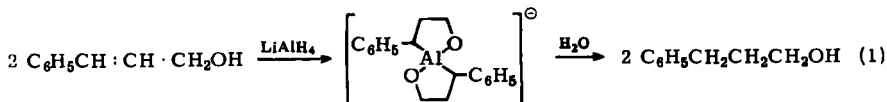
Über den Mechanismus der Alanat-Reduktion
ungesättigter Alkohole

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 30. Januar 1964)

Der Mechanismus der Alanat-Reduktion ungesättigter Alkohole in Abhängigkeit von der Struktur wird kinetisch untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einer nucleophilen Addition eines Hydrid-Ions besteht. In gewissen Fällen werden auch Alkohole mit nicht allylständigen OH-Gruppen reduziert.

Schon F. A. HOCHSTEIN und W. C. BROWN²⁾ haben gezeigt, daß bestimmte Allylalkohole wie z. B. der Zimtalkohol mit Lithiumalanat zu den gesättigten Alkoholen reduziert werden. Die Autoren nehmen für diese Reaktion einen cyclischen Mechanismus an (1). Während unkonjugierte Allylalkohole erst bei 100° in mäßiger Ausbeute reduziert werden²⁾, lassen sich einfache Acetylenalkohole glatt reduzieren³⁾. Man erhält hier die *trans*-Äthylenalkohole (2). Setzt man eine Verbindung vom Typ A mit Alanat um, so entstehen β -Allen-alkohole⁴⁾ (3).



Da derartige Reduktionen bei der Synthese von Polyinenen interessant sind, haben wir die drei Reduktionen (1–3) näher untersucht, um deren Grenzen und Mechanismen kennenzulernen. Zunächst mußte die Frage untersucht werden, welche Polarisierung bei Allylalkoholen zur Reduktion führt, um entscheiden zu können, ob der

¹⁾ LX. Mitteil.: F. BOHLMANN und E. BRESINSKY, Chem. Ber. 97, 2109 [1964], vorstehend.

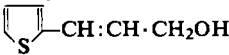
²⁾ J. Amer. chem. Soc. 70, 3484 [1948].

³⁾ J. ATTENBURROW und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1952, 1094.

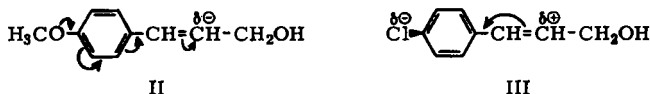
⁴⁾ E. B. BATES, E. R. H. JONES und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1954, 1854.

geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einer nucleophilen oder elektrophilen Addition an die ungesättigte Bindung besteht. Dafür wird zunächst kinetisch die Reduktion von Zimtalkohol mit der von ähnlichen Verbindungen verglichen. Zur Durchführbarkeit der notwendigen Messungen muß man in sehr verdünnter Lösung arbeiten. Durch Entnahme von Proben der bei konstanter Temperatur durchgeführten Reduktion läßt sich die Umsetzung UV-spektrographisch verfolgen. Bei sorgfältiger Ausführung der Messungen erhält man Geraden, wenn man die Meßpunkte als Reaktion 1. Ordnung graphisch aufträgt. Die so ermittelten Halbwertszeiten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

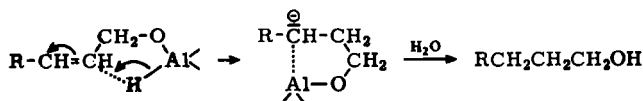
Tab. 1. Halbwertszeiten der Alanat-Reduktion bei 20° in Min.
($c_{\text{LiAlH}_4} = c_{\text{ROH}} = 7.55 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}^5$)

I	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	44.6
II	$(p)\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	753
III	$(p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	18.5
IV	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	10.6
V		57
VI	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	2650

Während beim Zimtalkohol über die Richtung der Polarisierung nicht ohne weiteres zu entscheiden ist, dürfte bei II die folgende Situation vorliegen, während bei III aufgrund des Feldeffektes des Chlor-Atoms die umgekehrte Polarisierung anzunehmen ist.



Da II wesentlich langsamer reduziert wird als I, ist es als wahrscheinlich anzunehmen, daß die Reduktion nur dann rasch verläuft, wenn das zur OH-Gruppe α -ständige C-Atom positiviert ist. Dieser Effekt wird durch die primäre Alkoholat-Bildung zweifellos sehr verstärkt. Daß bei IV durch die hinzukommende Doppelbindung der Effekt größer ist als bei I, dürfte ohne weiteres verständlich sein. Das Hexadienol VI wird erwartungsgemäß sehr langsam reduziert. Die Ergebnisse lassen sich nur sinnvoll interpretieren, wenn man die Reaktion im Primärschritt als nucleophilen Angriff formuliert:



Zu klären ist nun die Frage, wie die Reaktion mit Alkylalkoholen abläuft. Da bekannt ist, daß beim Übergang von Monoacetylen zu Diacetylen die Geschwindigkeit nucleophiler Reaktionen stark ansteigt⁶⁾, war hier die Möglichkeit gegeben, eine weitere Stütze für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu erhalten. Die Untersuchung verschiedener Alkylalkohole ergibt die erwartete starke Beschleunigung der Reduktion beim Übergang von Monoacetylen- zu Diacetylenalkoholen, wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist.

⁵⁾ Die Alkohole werden vorher mit der ber. Menge LiAlH_4 in die Alkoholate übergeführt.

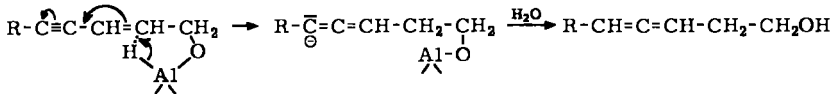
⁶⁾ F. BOHLMANN und J. POLITT, Liebigs Ann. Chem. **604**, 207 [1957]; F. BOHLMANN, J. POLITT und E. INHOFFEN, Chem. Ber. **89**, 1281 [1956]; F. BOHLMANN und H. VIEHE, ebenda **88**, 1017 [1955].

Tab. 2. Halbwertszeiten der Alanat-Reduktion von Acetylenalkoholen bei 20° in Min.
($c_{\text{LiAlH}_4} = c_{\text{ROH}} = 7.55 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$)

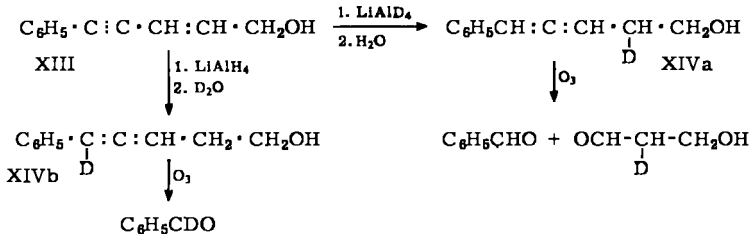
VII	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	5
VIII	$(p)\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	32
IX	$(p)\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	1.1
X	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	0.46
XI	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	37
XII	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	0.022

Wie bei den Allylalkoholen zeigt sich auch hier wieder, daß ein Phenylrest stärker aktivierend wirkt als eine Doppelbindung.

Die Reduktion von Pentin-en-ol-Derivaten zu Allenen sollte nach den bisherigen Ergebnissen wie folgt verlaufen:




Um zu prüfen, ob dieser Mechanismus zutrifft, haben wir 5-Phenyl-penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (XIII) mit Lithiumaluminiumdeuterid reduziert. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man einen deuterierten Allenalkohol XIV a, der beim Ozonabbau neben Benzaldehyd einen Monodeuteroaldehyd ergibt, wie sich aus dem IR-Spektrum des Dinitrophenylhydrazons entnehmen läßt.



Reduziert man dagegen mit Lithiumaluminiumhydrid und zersetzt anschließend mit D_2O , so erhält man einen Allenalkohol (XIV b), der beim Ozonabbau Monodeutero-benzaldehyd liefert. Damit dürfte der oben diskutierte Mechanismus sichergestellt sein. Die gefundenen Halbwertszeiten bei verschiedenen derartigen Alkoholen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Wiederum wird die Geschwindigkeit der Reduktion mit zunehmender Zahl an $\text{C} \equiv \text{C}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen stark erhöht. Das Beispiel XX zeigt, daß auch Dien-in-ole zu Allenen reduziert wurden.

Tab. 3. Halbwertszeiten der Reduktion von Penten-(2)-in-(4)-ol-(1)-Derivaten mit Alanat bei 0° in Min. ($c_{\text{LiAlH}_4} = c_{\text{ROH}} = 7.55 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$)

XV	$n\text{-C}_4\text{H}_9 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	352
XVI	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	14.8
XIII	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	3.4
XVII	$n\text{-C}_3\text{H}_7 \cdot [\text{C} \equiv \text{C}]_2 \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	8.5
XVIII	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot [\text{C} \equiv \text{C}]_2 \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	0.07
XIX	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{C} \equiv \text{C}]_2 \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	0.05
XX	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot [\text{CH} \equiv \text{CH}]_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	9.8
XXI	 $[\text{C} \equiv \text{C}]_2 \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	>0.05

Demnach ist anzunehmen, daß alle hier diskutierten Alanat-Reduktionen im Primärschritt über einen cyclischen nucleophilen Additionsmechanismus ablaufen. Es war daher die Frage, ob auch Alkohole mit nicht allylständiger OH-Gruppe reduziert werden. Es ist von vornherein zu erwarten, daß derartige Reduktionen sehr viel langsamer verlaufen sollten, da die Polarisierung durch die O-Metallbindung mit zunehmender Entfernung rasch abklingen wird und zudem die notwendigen cyclischen Übergangszustände weniger wahrscheinlich werden. 4-Phenyl-butin-(3)-ol-(1) wird nicht mehr reduziert. Dagegen werden Phenyl-diin-alkohole mit β - und γ -ständigen OH-Gruppen reduziert (Tab. 4).

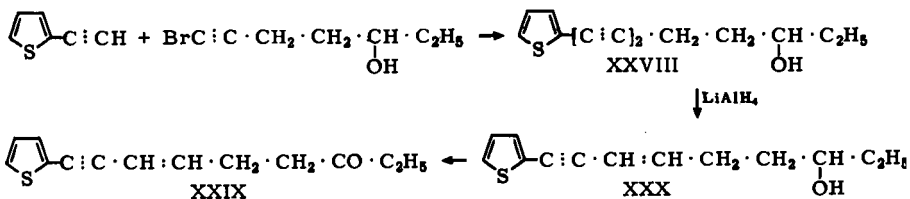
Tab. 4. Halbwertszeiten der Alanat-Reduktion bei 20° in Min.

$$(c_{\text{LiAlH}_4} = c_{\text{ROH}} = 7.55 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l})$$

XII	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	0.022
XXII	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	7
XXIII	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	392
XXIV	$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot [\text{C} \equiv \text{C}]_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	220
XXV	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	∞
XXVI	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{C} \equiv \text{C}]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}$ 	0.12
XXVII	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}$ 	∞

Die gefundenen Werte stehen im Einklang mit den obigen Überlegungen.

Die gefundene Ausweitung der Reaktionsmöglichkeiten ungesättigter Alkohole ist präparativ von Interesse, da die entsprechenden Verbindungen auf anderen Wegen oft nur schwer zu erhalten sind. Als Beispiel sei die Synthese des natürlich vorkommenden Thiophenderivats XXIX erwähnt, das nach folgendem Schema dargestellt wurde⁷⁾:



Da bekannt ist, daß Tetraine ohne OH-Gruppe ebenfalls von Alanat reduziert werden⁸⁾, haben wir bei XXII die OH-Gruppe mit Dihydropyran blockiert. Das erhaltene Acetal wird jedoch von Alanat nicht angegriffen. Es zeigt sich also, daß für die nötige Positivierung des α -C-Atoms selbst in dem sehr rasch reagierenden Phenyl-diin immer noch die O-Metallbindung erforderlich ist.

Dem ERP-SONDERVERMÖGEN und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

⁷⁾ F. BOHLMANN, H. JASTROW, G. ERTINGSHAUSEN und D. KRAMER, Chem. Ber. 97, 801 [1964].

⁸⁾ W. CELMER und J. SOLOMONS, J. Amer. chem. Soc. 75, 3433 [1953].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die bereits bekannten Substanzen wurden nach den Angaben der Literatur dargestellt. Die UV-Spektren wurden im Beckman DK I in Äther und die IR-Spektren im Beckman IR 4 in CCl_4 aufgenommen. Die Schmp. wurden mit dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt. Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. FAASS. Die chromatographische Reinigung der Reaktionsprodukte erfolgte an Al_2O_3 .

3-[p-Methoxy-phenyl]-propargylalkohol (VIII): 3.18 g *p-Methoxy-phenylacetylen* überführte man in die Grignard-Verbindung und setzte sie mit gasförmigem *Formaldehyd* um. Nach Chromatographie erhielt man farblose Kristalle, Schmp. 62° , Ausb. 59% d. Th. λ_{max} 251 μ ($\epsilon = 21000$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (162.2) Ber. C 74.03 H 6.22 Gef. C 73.72 H 6.31

3-[p-Chlor-phenyl]-propargylalkohol (IX): *p-Chlor-phenylacetylen* wurde als Grignard-Verbindung mit gasförmigem *Formaldehyd* umgesetzt. Nach Chromatographie erhielt man aus Petroläther Kristalle vom Schmp. $65-66^\circ$, Ausb. 56% d. Th. λ_{max} 257, 247 μ ($\epsilon = 18500$, 20600).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}$ (166.6) Ber. C 64.87 H 4.24 Gef. C 64.74 H 4.41

3-[Thienyl-(2)]-acrylalkohol (V): *3-[Thienyl-(2)]-acrylsäure-methylester* wurde mit LiAlH_4 reduziert. Farbloses Öl, λ_{max} 276 μ ($\epsilon = 13400$).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{OS}$ (140.2) Ber. C 59.97 H 5.75 Gef. C 59.74 H 5.72

Hexen-(4)-in-(2)-ol-(1) (XI): Die Grignard-Verbindung von *trans-Penten-(3)-in-(1)* setzte man mit *Formaldehyd* um und destillierte nach Chromatographie i. Vak., Sdp. $_{0.02}$ 110 bis 115° , Ausb. 80% d. Th. λ_{max} 226 μ ($\epsilon = 11400$).

5-Phenyl-pentadien-(2.4)-ol-(1) (XII): 1.52 g *Phenylacetylen* in 10 ccm 50-proz. *Äthylamin* und 30 ccm Methanol versetzte man mit 30 mg Cu_2Cl_2 und 300 mg Hydroxylaminhydrochlorid, ließ dann bei 55° 2.02 g *3-Brom-propargylalkohol* in 10 ccm Methanol zutropfen und arbeitete nach 30 Min. auf. Nach Chromatographie und Umkristallisieren aus Äther/Petroläther erhielt man in 80-proz. Ausb. XII, Schmp. 41° . λ_{max} 287, 271, 256, 245, 222 μ ($\epsilon = 22300$, 27800, 18500, 9300, 53000).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (156.2) Ber. C 84.58 H 5.16 Gef. C 84.74 H 5.41

Nonen-(2)-in-(4)-ol-(1) (XV) erhielt man durch Allylumlagerung von *Nonen-(1)-in-(4)-ol-(3)*⁸⁾ mit wäßr. *p-Toluolsulfonsäure*-Lösung. Sdp. $_{0.2}$ 90° , Ausb. 72% d. Th. λ_{max} 226, 235 μ ($\epsilon = 11700$, 10100).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.20 H 10.21 Gef. C 77.92 H 10.38

Octadien-(2.6)-in-(4)-ol-(1) (XVI): Die Grignard-Verbindung von *trans-Penten-(3)-in-(1)* setzte man mit *Acrolein* um und destillierte das erhaltene *Carbinol* i. Vak., Sdp. $_{12}$ $92-93^\circ$, Ausb. 60% d. Th. Der Alkohol wurde mit wäßr. *p-Toluolsulfonsäure*-Lösung zu XVI umgelagert, Sdp. $_{0.4}$ $110-115^\circ$, λ_{max} 262 μ ($\epsilon = 17500$).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (122.2) Ber. C 78.62 H 8.25 Gef. C 78.79 H 8.37

7-Phenyl-heptadien-(2.4)-in-(6)-ol-(1) (XX): 0.86 g *5-Phenyl-penten-(2)-in-(4)-al-(1)* gab man zur ber. Menge *Ylen* aus dem Phosphoniumsalz des *Bromessigsäure-methylesters* in Methanol. Der erhaltene Ester wurde chromatographisch gereinigt und bei -70° in absol. Äther mit LiAlH_4 -Lösung reduziert. Nach üblicher Aufarbeitung chromatographierte man das Reduk-

tionsprodukt und erhielt aus Äther/Petroläther farblose Kristalle, Schmp. 55°, Ausb. 80% d. Th. λ_{\max} 317, 298, 223 m μ ($\epsilon = 35800, 43000, 15100$).

$C_{13}H_{12}O$ (184.2) Ber. C 84.72 H 6.56 Gef. C 84.70 H 6.56

7-[Thienyl-(2)]-hepten-(2)-diin-(4.6)-ol-(1) (XXI): Der Alkohol wurde analog XII aus 2-Äthynyl-thiophen und 5-Brom-penten-(2)-in-(4)-ol-(1) dargestellt. Nach Chromatographie und Kristallisation aus Petroläther erhielt man farblose Kristalle vom Schmp. 77.5°; Ausb. 80% d. Th. λ_{\max} 311, 250, 208 m μ ($\epsilon = 17400, 24200, 25800$).

$C_{11}H_8OS$ (188.3) Ber. C 70.17 H 4.23 Gef. C 70.10 H 4.43

6-Phenyl-hexadiin-(3.5)-ol-(1) (XXII): 6 mMol Butin-(3)-ol-(1) in 50 ccm Methanol versetzte man mit 80 mg Kupfer(I)-chlorid, 300 mg Hydroxylamin·HCl und 8 ccm 50-proz. Äthylamin. Bei 30° ließ man 60 mMol Bromphenylacetylen in 10 ccm Methanol hinzutropfen und erhielt nach Aufarbeiten in 40-proz. Ausb. XXII, Sdp._{0.01} 130°. λ_{\max} 288, 271, 257, 244 m μ ($\epsilon = 25800, 32500, 20400, 9000$).

$C_{12}H_{10}O$ (170.2) Ber. C 84.68 H 5.92 Gef. C 84.25 H 6.13

7-Phenyl-heptadiin-(4.6)-ol-(1) (XXIII): Die Darstellung erfolgte analog XII ausgehend von Phenylacetylen und 5-Brom-pentin-(4)-ol-(1). Ausb. 80% d. Th., Schmp. 50°. λ_{\max} 288, 272, 257, 244, 221 m μ ($\epsilon = 24200, 30200, 19700, 9400, 53200$).

$C_{13}H_{12}O$ (184.2) Ber. C 84.72 H 6.56 Gef. C 85.08 H 6.73

Nonen-(7)-diin-(3.5)-ol-(1) (XXIV): Analog XII erhielt man aus 4-Brom-butin-(3)-ol-(1) und trans-Penten-(3)-in-(1) in 48-proz. Ausb. XXIV, Sdp._{0.02} 100°. λ_{\max} 281, 265, 251, 239, 227 m μ ($\epsilon = 9600, 12300, 8300, 4000, 1600$).

2-[Phenylbutadiinyl]-cyclohexanol-(1) (XXVI): 4 mMol Phenylbutadiinylmagnesiumbromid wurden mit 4 mMol Cyclohexenoxid in 25 ccm THF 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der Alkohol aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 59°, Ausb. 60% d. Th. λ_{\max} 288, 272, 258, 245 m μ ($\epsilon = 26800, 32200, 20000, 7400$).

$C_{16}H_{16}O$ (224.3) Ber. C 85.68 H 7.28 Gef. C 85.46 H 7.32

Ausführung der kinetischen Messungen: Als Reaktionsgefäß dient ein 500-ccm-Dreihalskolben, der mit einem Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wird. Gerührt wird mit einem Magnetrührer. Der Kolben trägt ein Einleitungsrohr für trockenen Stickstoff und ein Ableitungsrohr, das mit 3 cm Quecksilber abgeschlossen ist. Ein weiteres abgewinkeltes Kapillarrohr mit Hahn reicht bis auf den Boden und dient zum Überdrücken der Proben. Die sorgfältig getrocknete Apparatur wird mit der zu reduzierenden äther. Substanzlösung beschickt. Nach Thermostatisierung gibt man die äther. Alanat-Lösung zu. In bestimmten Zeitabständen drückt man 4 ccm der Reaktionslösung in ein Meßglas, das 1 ccm 2-proz. Schwefelsäure enthält. Die hydrolysierten Proben dienen zur UV-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion, wobei jeweils die günstigsten Maxima zur Berechnung herangezogen werden.

Deuterierungsversuche: 264 mg 5-Phenyl-penten-(2)-in-(4)-ol-(1) (XIII) reduzierte man in Äther mit $LiAlH_4$, zersetzte nach 1 Stde. mit 1 ccm D_2O in 5 ccm THF und filtrierte die äther. Lösung über Al_2O_3 , Ausb. 89% d. Th. XIVb. λ_{\max} 249 m μ ($\epsilon = 16400$); IR-Spektrum: —OH 3620; —CH=C=CH— 1960/cm⁹).

⁹) Die IR-Spektren sind fast identisch mit denen der D-freien Alkohole.

236 mg *XIVb* ozonisierte man in Essigester und reduzierte nach Abdampfen des Lösungsmittels das *Ozonid* in THF mit Zinkstaub. Der gebildete *Benzaldehyd* wurde als Dinitrophenylhydrazon isoliert, Schmp. 241°. IR-Spektrum: C—D 2200/cm¹⁰).

158 mg *XIII* reduzierte man in Äther mit 190 mg *LiAlD₄* und zersetzte nach 1 Stde. mit Wasser. Nach Filtration über Al₂O₃ erhielt man 120 mg *XIVa*. IR-Spektrum: —OH 3620; —CH=C=CH— 1960/cm⁹).

120 mg *XIVa* wurden wie oben ozonisiert. Die Dinitrophenylhydrazone des *Benzaldehyds* und des *Hydracrylaldehyds* wurden durch Chromatographie und Kristallisation gereinigt. Hydracrylaldehyd-DNPH: Schmp. 240°, IR-Spektrum: C—D 2225/cm¹⁰).

¹⁰) Nach der Intensität der C—D-Bande im Vergleich zur C—H-Bande ist der Deuterium-Gehalt mindestens 90%.