

Gerhard Hesse, Erich Bayer und Peter Thieme

Ein neuer Weg zu Reduktonen

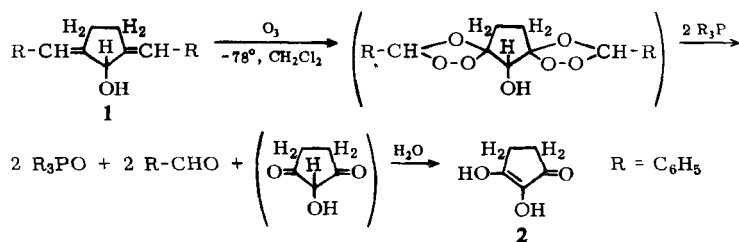
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 22. Dezember 1965)

Triose-reduktion (6), Reduktinsäure (2) und Dihydropyrogallol werden durch Ozonspaltung der entsprechenden zweifach α,β -ungesättigten Carbinole dargestellt. Bildung und Eigenschaften eines trimeren Tartronaldehyds werden diskutiert.

Die Ozonspaltung zweifach α,β -ungesättigter Carbinole bietet eine einfache Möglichkeit zur Herstellung von *aci*-Reduktonen. Die Carbinole, leicht zugänglich durch Boranatreduktion von Dibenzylidenketonen¹⁾, werden in Methylenechlorid oder Methylenechlorid/Diäthyläther-Gemischen bei -78° mit Ozon behandelt; sehr geeignet ist ein ozonhaltiger Stickstoffstrom²⁾. Als Reduktionsmittel für das Ozonid hat sich Triphenylphosphin³⁾ ebenfalls bei tiefer Temperatur bewährt. Bereits mit etwa 60% der berechneten Menge an Triphenylphosphin erreicht man, daß die Lösung kurz nach dem Zusammengießen Kaliumjodid nicht mehr oxydiert. Zur Abtrennung des Reduktons wird mit Wasser ausgeschüttelt.

Die Reaktion verläuft über das jeweilige 1.3-Dion-ol-(2), das jedoch zumindest in Gegenwart von Wasser rasch zum Redukton (Endiol-on-Form) umgelagert wird, wie am Beispiel der Reduktinsäure 2 formuliert sei:



Die mit 0.1 *n* Jodlösung titrierten Reduktonausbeuten sind für Triose-reduktion (6) 41% (bez. auf Distyrylcarbinol 3), für Reduktinsäure (2) 36% (bez. auf 2.5-Dibenzyliden-cyclopentanol 1) und für Dihydropyrogallol 29% (bez. auf 2.6-Dibenzyliden-cyclohexanol). Die Reduktone erhält man kristallisiert bei vorsichtigem Einengen der vereinigten wäßrigen Auszüge, wobei die beim Triose-reduktion sonst übliche Fällung als Bleisalz überflüssig wird. Die Identität mit authentischem Material ist nach Papier-

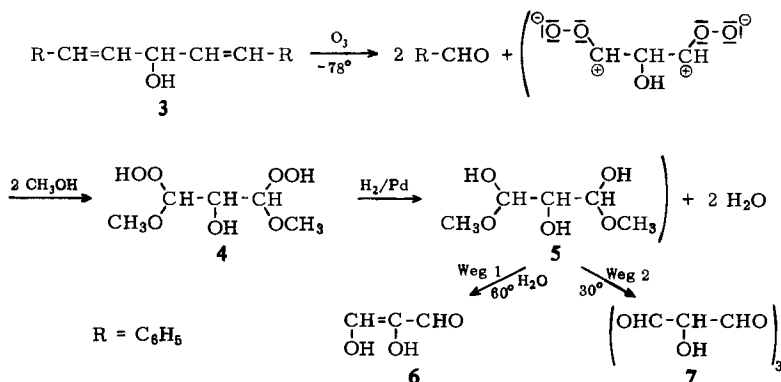
¹⁾ G. Hesse und P. Thieme, Liebigs Ann. Chem. **686**, 64 (1965), dort weitere Lit.

²⁾ G. Hesse und E. Bayer, Z. Naturforsch. **19b**, 875 (1964).

³⁾ L. Horner und W. Jurgeleit, Liebigs Ann. Chem. **591**, 138 (1955).

chromatogramm (n-Butanol/Eisessig/Wasser 4 : 1 : 2), IR-Spektrum und Schmelzpunkt gegeben.

Triose-reduktion (6) ist noch besser nach einer Variante dieser Reaktion erhältlich, bei der Methanol als Lösungsmittel dient und Triphenylphosphin durch die billigere katalytische Hydrierung ersetzt wird. Entsprechend den Vorstellungen über den Verlauf der Ozonisation in Methanol⁴⁾ entsteht dabei das zweifache Halbacetal 5 des Tartronaldehyds. Übereinstimmend damit besitzt die Lösung nur ein geringes Reduktionsvermögen. Erst wenn man unter Zusatz von Wasser zum Sieden erhitzt (Weg 1), kann man mit 0.1*n* Jodlösung bis zu 56% Triose-reduktion (6) titrieren.



Auch 4.4'-Dichlor-¹⁾ und 4.4'-Dimethoxy-distyrylcarbinol¹⁾ wurden nach dieser Methode mit Ozon behandelt und gaben ähnliche Ausbeuten an Triose-reduktion. Sie sind jedoch ebenso wie das in beiden *p*-Stellungen mit Chlor substituierte 2.5-Dibenzyliden-cyclopentanol und 2.6-Dibenzyliden-cyclohexanol weniger geeignet, da sie sich in den verwendeten Solventien bei tiefer Temperatur nur schlecht lösen.

Wird die Lösung von 5 gleich nach der katalytischen Hydrierung ohne Wasserzusatz im Vakuum unterhalb 30° eingeengt (Weg 2), so erhält man nach Abtrennen des Benzaldehyds ein farbloses, glasiges Produkt, nach Analyse und Molekulargewicht ein trimerer Tartronaldehyd 7⁵⁾. Diese Oligomerisation ist zweifellos wegen der höheren Konzentration an Halbacetal und der in Abwesenheit von Wasser verzögerten Halbacetalspaltung⁶⁾ begünstigt. Da nach der katalytischen Hydrierung sowohl geringe Mengen Wasser als auch Spuren an Triose-reduktion vorhanden sind, ist die Isolierung reiner Produkte erschwert. Die Vermutung, daß es sich um einen oligomeren Tartronaldehyd handelt, geht aus den Eigenschaften hervor. Wie die Tab. zeigt, erhält man keine der typischen Reduktonreaktionen. Erst nach Einwirkung von wäßrigem Alkali kann man bis zu 25% der auf Triose-reduktion berechneten Reduktionswirkung gegenüber saurer Jodlösung feststellen. Auch die IR-Spektren von Triose-reduktion und trimerem Tartronaldehyd unterscheiden sich charakteristisch, gestatten aber keine Aussage über die Struktur des letzteren.

⁴⁾ R. Criegee und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **583**, 1 (1953), und zwar S. 8.

⁵⁾ E. Bayer, Dissertat., Univ. Erlangen-Nürnberg 1963.

⁶⁾ T. M. Lowry und I. J. Faulkner, J. chem. Soc. [London] **1925**, 2883.

Vergleichende Übersicht einiger Eigenschaften des trimeren Tartronaldehyds (7) und des Triose-reduktions (6)

	Tartronaldehyd (trimer)	Triose-Reduktion
Zersetzung	ab 116°	ab 140°
neutrale Silbersalzlösung	wird nicht angegriffen	wird reduziert
ammoniakalische Silbersalzlösung	wird reduziert	wird reduziert
schwefelsaure Jodlösung	wird nicht reduziert	wird reduziert
Tillmans Reagenz	wird nicht entfärbt	wird entfärbt
Fuchsin-schweflige Säure	gibt Rotfärbung	gibt Rotfärbung
Eisen(III)-chlorid	gibt keine Farbreaktion	gibt vorübergehende Blaugrünfärbung
Sublimation	nicht möglich	bei 80—90°/0.1 Torr
Haltbarkeit	unbeständig, bereits nach 12 Stdn. Gelbfärbung	reines Reduktion kann unverändert aufbewahrt werden

Beschreibung der Versuche

Die Lösungsmittel Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Benzol und Petroläther (40—60°) wurden vor dem Gebrauch über basisches Al_2O_3 (Akt.-St. I) filtriert. Die UV-Absorptionsmaxima wurden mit einem Beckman-Spektralphotometer DB bestimmt.

Triose-reduktion (6): 5.9 g (25 mMol) *Distyrylcarbinol*¹⁾ (3) in 180 ccm CH_2Cl_2 werden in einer Waschflasche mit Glasfritteneinsatz bei intensiver Aceton/Trockeneis-Kühlung langsam von einem ozonhaltigen Sauerstoff- oder Stickstoffstrom durchperlt. Nach etwa 1 Stde. färbt sich die Reaktionslösung blau, und in einer nachgeschalteten Waschflasche mit wäbr. Kaliumjodidlösung scheidet sich Jod ab. Mit Stickstoff wird überschüss. Ozon aus dem Reaktionsgemisch entfernt und dieses anschließend unter Rühren (Magnetrührer) zur gekühlten Lösung (Aceton/Trockeneis) von 8.0 g (30 mMol) *Triphenylphosphin* in 40 ccm CH_2Cl_2 gegeben. Eine Probe darf KJ-Lösung nicht mehr oxydieren. Man schüttelt die auf Raumtemp. erwärmte organische Phase mehrfach mit Wasser aus. Die vereinigten wäbr. Auszüge werden zweimal mit wenig Diäthyläther ausgeschüttelt und vorsichtig am Rotationsverdampfer i. Wasserstrahlvak. eingeengt, bis sich ein Kristallbrei gebildet hat. Dampft man bis zur Trockene ein, so besteht die Gefahr, daß sich der Rückstand braun färbt. Die farblosen Kristalle werden abgesaugt und getrocknet. Schmp. 140° (Zers.), Ausb. 0.75 g (34%).

2.5-Dibenzyliden-cyclopentanol-(1) (1): 20.0 g (76.2 mMol) *2.5-Dibenzyliden-cyclopentanol-(1)*⁷⁾ werden in 100 ccm absol. Methanol und 100 ccm absol. Tetrahydrofuran portionsweise mit *Natriumborant* (insgesamt ca. 4 g) versetzt, bis eine farblose und klare Lösung entstanden ist. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz läßt man 500 ccm Wasser zutropfen. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in heißem Petroläther aufgenommen, besser jedoch in CH_2Cl_2 gelöst, über Natriumsulfat getrocknet und mit Petroläther zur Kristallisation gebracht: 14 g (70%) farblose, mitunter blaßgelbe Nadeln, Schmp. 84—86°. λ_{max} in Methanol 266 nm, nach Zusatz von wenig Säure 301 nm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$ (262.4) Ber. C 86.99 H 6.92 Gef. C 87.10 H 7.03

⁷⁾ D. Vorländer und K. Hobohm, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1836 (1896).

2.5-Bis-[4-chlor-benzyliden]-cyclopentanol-(1) wird analog **1** aus 20.0 g (60 mMol) *2.5-Bis-[4-chlor-benzyliden]-cyclopentanon-(1)*⁸⁾ erhalten: 13.5 g (67%) farblose Nadeln (aus CH₂Cl₂/Petroläther), Schmp. 115–118°. λ_{\max} in Methanol 269 nm, mit Säure 305 nm.

C₁₉H₁₆Cl₂O (331.2) Ber. C 68.90 H 4.87 Gef. C 69.16 H 4.89

Reduktinsäure 2: 13.1 g (50 mMol) **1** werden in 100 ccm CH₂Cl₂ und 100 ccm Diäthyläther bei –78° mit *Ozon* behandelt, wie beim Triose-redukton (**6**) beschrieben. Das Ozonid wird mit 15 g (57 mMol) *Triphenylphosphin* in 50 ccm CH₂Cl₂ bei –78° reduziert: 1.7 g (30%) farblose Kristalle. Schmp. ab 209° unter Braunfärbung.

2.6-Dibenzyliden-cyclohexanol-(1): 10.0 g (36.4 mMol) *2.6-Dibenzyliden-cyclohexanon-(1)*⁷⁾ werden in 200 ccm absol. Methanol mit *Natriumborarat* versetzt, bis die Lösung farblos und klar ist. Nach etwa halbstgd. Einleiten von Kohlendioxid wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unterhalb 30° abgezogen und der trockene Rückstand mehrfach mit heißem Petroläther ausgezogen. 6.4 g (64%) farblose Nadeln, Schmp. 65–67°. λ_{\max} in Methanol 254 nm, mit Säure 285 nm.

C₂₀H₂₀O (276.4) Ber. C 86.92 H 7.29 Gef. C 86.94 H 7.07

Arbeitet man wie bei **1** unter Zusatz von Wasser auf, so resultiert ein farbloses zähes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das UV-Absorptionsspektrum ist dasselbe wie das des vorstehenden Analysenproduktes. Das Öl wird über P₂O₅ getrocknet und gibt in der Ozonspaltung *Dihydropyrogallol*.

2.6-Bis-[4-chlor-benzyliden]-cyclohexanol-(1) wird analog **1** aus 10 g (29 mMol) *2.6-Bis-[4-chlor-benzyliden]-cyclohexanon-(1)*⁸⁾ dargestellt: 7 g (70%) farblose Nadeln (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 125–128°. λ_{\max} in Methanol 258 nm, mit Säure 289 nm.

C₂₀H₁₈Cl₂O (345.3) Ber. C 69.58 H 5.25 Gef. C 69.66 H 5.13

Dihydropyrogallol: 13.8 g (50 mMol) *2.6-Dibenzyliden-cyclohexanol-(1)* werden in 180 ccm CH₂Cl₂ bei –78° mit *Ozon* behandelt, wie beim Triose-redukton **6** beschrieben. Reduktion des Ozonids mit 15 g (57 mMol) *Triphenylphosphin* in 50 ccm CH₂Cl₂ bei –78° liefert 1.7 g (26%) Rohprodukt. Zweimal aus Benzol: farblose Kristalle, Schmp. 112°.

Darstellung von Triose-redukton (6) in Methanol: 15 g (63 mMol) *Distyrylcarbinol*¹¹⁾ (**3**) werden in 150 ccm absol. Methanol bei –78° innerhalb von 4 Stdn. mit *Ozon* behandelt. Dabei wird eine geringe CO₂-Entwicklung beobachtet. Die von überschüss. Ozon befreite Lösung riecht stark nach Benzaldehyd. Sie wird zu etwa 150 mg vorhydriertem Katalysator (10% Palladium auf Tierkohle) in 30 ccm absol. Methanol gegeben. Unter Erwärmen wird rasch *Wasserstoff* aufgenommen (etwa 4 l in 45 Min.), weshalb die Hydrierbirne mit Wasserkühlung versehen sein sollte. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung reagiert schwach sauer und reduziert kaum. Sie wird mit 100 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbad 45 Min. zum Sieden erhitzt. Man engt am Rotationsverdampfer auf 1/4 des Vol. ein, schüttelt dreimal mit wenig Diäthyläther aus und erhält bei vorsichtigem Einengen der wäßr. Phase einen Kristallbrei, der abgesaugt wird. Wiederholtes Konzentrieren der Mutterlaugen ergibt insgesamt 1.8 g **6** (32%). Durch Sublimation (80–90°/0.1 Torr) erhält man 1.5 g (27%) sehr reines **6**, Schmp. 145° (Zers.). Aus den vereinigten Ätherauszügen können 7 g (52%) *Benzaldehyd* zurückgewonnen werden.

⁸⁾ O. Wallach, (mitbearbeitet von K. Mallison und K. von Martius), Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1907, 399–405; C. 1908 I, 637.

Trimerer Tartronaldehyd 7: 3.72 g (15.8 mMol) *Distyrylcarbinol*¹⁾(3) werden in 50 ccm absol. Methanol, wie eben beschrieben, mit *Ozon* behandelt und katalyt. hydriert. Die weitere Aufarbeitung wird im Manipulierkasten unter Stickstoff vorgenommen. Man filtriert den Katalysator ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. unterhalb 30°. Das zurückbleibende Ölgemisch wird in 20 ccm Wasser aufgenommen und dreimal mit wenig Diäthyläther ausgeschüttelt. Die wäßr. Phase wird eingeengt, der Rückstand liefert, über P_2O_5 getrocknet, 0.7 g (51 %) eines farblosen, glasigen Produkts. Schmp. 116° (Zers.). Gut löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, unlöslich in Diäthyläther, Cyclohexan, Petroläther.

($C_3H_4O_3$)₃ (264.2) Ber. C 40.92 H 4.58

Gef. C 40.95 H 4.68 Mol.-Gew. 252, 267 (kryoskop. in Wasser)

[586/65]
