

davon aus 450 cm³ siedender 2-n. Salzsäure umkrystallisiert. Die Krystalle waren nunmehr gut ausgebildet und liessen sich ohne Verluste weiter umkrystallisieren. Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt bei sehr hoher Temperatur.

C ₁₄ H ₁₂ O ₂ N ₁₀	Ber. C 47,71	H 3,43	N 39,76%
	Gef. „ 48,05	„ 3,82	„ 39,47%

Zusammenfassung.

Es wird die Reindarstellung des Methylpteridinrotos beschrieben, welches durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf 2-Amino-6-oxy-8-methylpteridin entsteht.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

224. Reduktion von Cumarin und von o-Cumarsäureester mit Lithiumaluminiumhydrid

von P. Karrer und P. Banerjea.

(20. VI. 49.)

Im Zusammenhang mit einer anderen Untersuchung über einen Naturstoff mit Lactonring war es notwendig, festzustellen, wie sich Lactone bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid verhalten. Als Beispiel wurde zuerst Cumarin gewählt. Eine kürzlich von *F. A. Hochstein* veröffentlichte Notiz¹⁾, in welcher dieselbe Reaktion erwähnt wird, veranlasst uns, über unser Ergebnis kurz zu berichten.

Durch Reduktion von Cumarin mit LiAlH₄ unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen erhielten wir in einer Ausbeute von 75% cis-o-Oxy-zimtalkohol. Smp. 110°. Das durch gleichzeitige Reduktion der Kohlenstoffdoppelbindung entstehende 3-o-Oxyphenylpropanol-(1), welches *F. A. Hochstein* bei der Reduktion des Cumarins als Hauptprodukt erhalten hatte, haben wir bei unserem Versuch nicht beobachtet.

Im Gegensatz dazu wurde o-Cumarsäure-äthylester durch LiAlH₄, auch wenn nur 1 Mol. LiAlH₄ auf 1 Mol. des Esters zur Anwendung gelangte, zu 3-o-Oxyphenylpropanol-(1) reduziert. Die Reduktion erfasste somit in diesem Falle auch die Kohlenstoffdoppelbindung des Esters. Wurde die Menge des LiAlH₄, bezogen auf die Menge des angewandten Esters, noch weiter reduziert, so blieb ein Teil des o-Cumarsäureesters unangegriffen. Ob das rohe Reduktionsprodukt neben 3-o-Oxyphenylpropanol-(1) auch Spuren von trans-o-Oxy-zimtalkohol enthielt, konnten wir bisher nicht feststellen.

¹⁾ Am. Soc. 71, 305 (1949).

Experimentelles.

cis-o-Oxy-zimtalkohol.

1 g (2 Mol.) LiAlH_4 wurde in 150 cm³ trockenem Äther gelöst, der sich in einem 500 cm³ fassenden Dreihalskolben befand, welcher mit einem durch Quecksilberverschluss geschützten Rührer, einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter versehen war. Hierauf liess man unter Rühren eine Lösung von 2 g Cumarin (1 Mol.) in 100 cm³ trockenem Äther in die LiAlH_4 -Lösung innerhalb 20 Minuten eintropfen. Die Reaktion vollzog sich bei Zimmertemperatur. Hierauf rührte man noch eine halbe Stunde weiter und zersetzte anschliessend das Reaktionsgemisch durch Zugabe von kaltem Wasser. Die gelb gewordene Reaktionslösung wurde durch verdünnte Schwefelsäure schwach angesäuert und hierauf mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Waschen der gelben Ätherschicht mit Wasser und nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel verdampft und der feste Rückstand nach dem Waschen mit wenig Äther aus Äther umkristallisiert. Smp. 110°.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ Ber. C 72,0 H 6,71% Gef. C 71,81 H 6,54%

cis-o-Oxy-zimtalkohol löst sich in Tetranitromethan mit gelber Farbe; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisen(III)-chlorid hellgrün. Die Verbindung nimmt bei der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff und Platinoxid 1 Mol. Wasserstoff auf. Ihr Absorptionsspektrum in Äthylalkohol zeigt 3 Maxima bei 218, 242 und 292 μ .

Reduktion von o-Cumarsäureester durch LiAlH_4 .

Zu einer Lösung von 0,3 g LiAlH_4 in 25 cm³ trockenem Äther wurde unter Rühren die Lösung von 1 g o-Cumarsäureäthylester tropfenweise einfliessen gelassen. Nach 2stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde der Überschuss von LiAlH_4 durch feuchten Äther zersetzt, das Reaktionsprodukt mit 10-proz. Schwefelsäure durchgeschüttelt, der Ätherextrakt gewaschen, getrocknet und der nach dem Verdampfen des Äthers verbliebene Rückstand im Hochvakuum destilliert. Das Reaktionsprodukt ging im Kugelrohr bei einer Luftbadtemperatur von 110–115° (0,003 mm) über und bestand nach der Analyse aus nicht ganz reinem 3-o-Oxyphenylpropanol-(1).

Ber. C 71,05 H 7,98% Gef. C 70,01 H 7,78%

Als dieselbe Reduktion mit 0,15 g LiAlH_4 auf 1 g o-Cumarsäureester unter denselben Bedingungen ausgeführt wurde, blieb ein grosser Teil des o-Cumarsäureester unangegriffen. Daher wurde in einer dritten Reduktion ein Überschuss von LiAlH_4 benutzt, d. h. 1,2 g LiAlH_4 für 3 g o-Cumarsäureäthylester. Nach der in gleicher Weise durchgeführten Aufarbeitung erhielten wir 2,76 g reines 3-o-Oxyphenylpropanol-(1).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. C 71,05 H 7,98% Gef. C 70,71 H 7,73%

Zusammenfassung.

Durch Reduktion von Cumarin mit LiAlH_4 entstand cis-o-Oxyzimtalkohol, durch Reduktion von o-Cumarsäureäthylester 3-o-Oxyphenylpropanol-(1).

Zürich, Chemisches Institut der Universität.