

Über die Reduktion cyclischer Acylale mit LiAlH_4

(Kurze Mitteilung)

Von

A. Stephen und F. Wessely

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 21. November 1966)

Reduktion der cyclischen Acylale **1** (**a** bzw. **b**) mit LiAlH_4 führt zu den erwarteten Diolen **5** (**a'** bzw. **b'**). Bei **2** hingegen wird lediglich die olefinische Doppelbindung reduziert, was durch die Ausbildung eines gegen weiteren H^- -Angriff stabilisierten, mesomeren Anions zu erklären ist. Auch die Verbindung **4** ist gegen LiAlH_4 stabil.

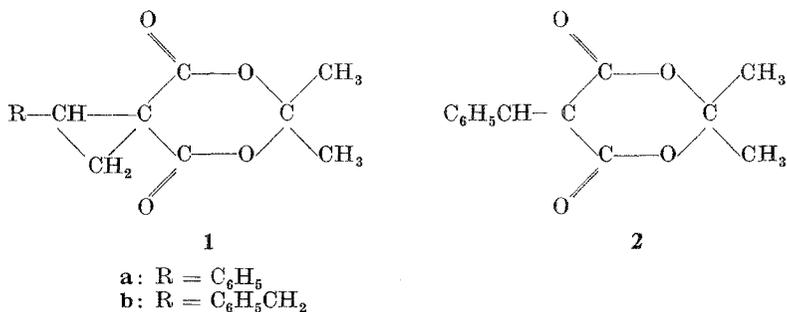
Reduction of the cyclic acylals **1** (**a** and **b**) with LiAlH_4 yields the expected diols **5** (**a'** and **b'**). In contrast, only the olefinic double bond of **2** is reduced, owing to the formation of a mesomeric anion which resists further attack by hydride ion. The compound **4** is also stable to LiAlH_4 .

Als Vorversuche für andere Arbeiten haben wir die Reduktion der cyclischen Acylale **1**—**4** mit LiAlH_4 untersucht. Die Spiroacylale **1** (**a** bzw. **b**) ergaben bei der Reduktion die erwarteten Diole **5** (**a'** bzw. **b'**), welche letztere auch durch die Reduktion der entsprechenden Malonester **5** (**a** bzw. **b**)¹ zugänglich sind.

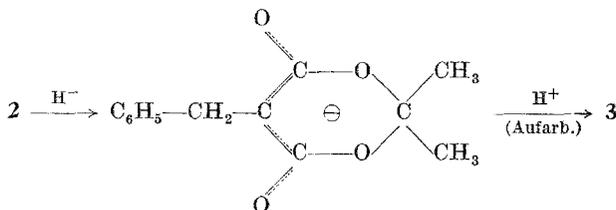
Eine kürzlich erschienene Mitteilung von *Jorgensen* und *Friend*², wonach bestimmte ungesättigte Ester durch Reduktion mit LiAlH_4 unter schärferen Bedingungen Cyclopropanverbindungen ergeben, veranlaßte uns, die Reduktion der Benzylidenmeldrumsäure (**2**) zu untersuchen. Den obigen Autoren gelang es, z. B. 1-(3,4-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan aus α , β -Dimethyl-3,4-dichlorzimtsäureester durch Reduktion mit überschüssigem LiAlH_4 herzustellen.

¹ G. Swoboda-Adametz, A. Eitel, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **95**, 1355 (1964).

² M. Jorgensen und A. Friend, Tetrahedron Letters **1966**, 3353.



Die Reduktion von **2** ergab jedoch als einziges Produkt Benzylmaldrumsäure (**3**), die mit einer durch katalytische Hydrierung von **2**³ hergestellten Vergleichsprobe identisch war. Obwohl mehrere Fälle einer Reduktion einer polaren funktionellen Gruppe zusammen mit einer zu ihr konjugierten Doppelbindung in der Literatur beschrieben sind⁴, wurde nur in einigen wenigen Fällen gefunden, daß eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung unter Erhaltung einer damit konjugierten funktionellen Gruppe reduziert wird. *Dornow* und *Bartsch*⁵ erhielten Benzylmalonester (**7**) als Hauptprodukt bei der Reduktion von Benzylidenmalonester (**6**) mit LiAlH_4 in Äther. Die von uns durchgeführten Vergleichsversuche zeigten jedoch, daß die Reduktion von **6** unter schärferen Bedingungen zu 2-Benzylpropandiol-(1,3) (**8**) in guter Ausbeute führt, während **3** unter denselben Bedingungen nicht reduziert wird. Dieser Befund ist erklärlich: durch die Ausbildung des mesomeren Anions³ der Benzylmaldrumsäure wird diese gegen einen weiteren H -Angriff stabilisiert:



Benzylmalonester hingegen, bei welchem kein stabilisiertes Anion entsteht, wird glatt reduziert.

Ebenso wenig wie **3** läßt sich Bis-(cyclohexylamino)-methylenmaldrumsäure (**4**) reduzieren⁶. Obwohl hier kein Anion entsteht, führt die Beteili-

³ *G. Swoboda-Adametz, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem.* **95**, 1283 (1964).

⁴ *Z. B. V. Mićović und M. Mihailović, Lithium Aluminium Hydride in Org. Chem., Serbian Academy of Sciences Monograph no. 9* (1955).

⁵ *A. Dornow und W. Bartsch, Chem. Ber.* **87**, 633 (1954).

⁶ *A. Stephen, Mh. Chem.* **97**, 695 (1966).

Darstellung des 1,1-Bis-(hydroxymethyl)-2-benzylcyclopropans (5 b')

1. Wie **5 a** wurde 1,0 g **5 b** mit LiAlH_4 reduziert und das rohe Produkt im Kugelrohr destilliert (115—135°/0,005 Torr); Ausb. 0,68 g (88% d. Th.). Nach 2maligem Umkristallisieren aus (*DIPÄ*) schmolz **5 b'** bei 69—71°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 74,97, H 8,39. Gef. C 74,96, H 8,46.

Phenylurethan: Schmp. 99—101° (aus Ligroin).

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 72,54, H 6,09, N 6,51.
Gef. C 72,61, H 5,98, N 6,52.

2. Wie **1 a** wurde **1 b** mit LiAlH_4 reduziert. Man erhielt aus 10,0 g **1 b** 6,94 g (94% d. Th.) **5 b'** vom Schmp. 65—71°. Der Mischschmp. der nach 1. und 2. dargestellten Verbindungen zeigte keine Depression.

Reduktion der Benzylidenmeldrumsäure (2) mit LiAlH_4

Zu einer gerührten Aufschlämmung von 0,30 g LiAlH_4 in 20 ml absol. *THF* wurde eine Lösung von 1,0 g **2** in 60 ml absol. *THF* langsam zugegeben. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde das Gemisch abgekühlt, das überschüss. LiAlH_4 durch tropfenweise Zugabe von Essigester vernichtet und das Gemisch in 200 ml eiskalte 10proz. H_2SO_4 gegossen. Die organischen Lsgm. wurden im Vak. entfernt und die wäßrige Suspension mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die mit Wasser gewaschene CH_2Cl_2 -Lösung trocknete man über Na_2SO_4 und verdampfte das CH_2Cl_2 im Vak. Das bald kristallisierende Öl (0,75 g = 74% d. Th.) wurde aus *DIPÄ* umkristallisiert. Schmp. 79—81°. Der Mischschmp. mit Benzylmeldrumsäure (**3**) zeigte keine Depression.

Einwirkung von LiAlH_4 auf Benzylmeldrumsäure (3)

1,0 g **3** und 0,80 g LiAlH_4 wurden mit 40 ml absol. *THF* 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben: 0,87 g weiße Nadeln vom Schmp. 78—81°. Der Mischschmp. mit **3** zeigte keine Depression.

Reduktion von Benzylmalonsäurediäthylester (4) mit LiAlH_4

1,0 g **7**, in 20 ml absol. *THF* gelöst, wurde einer gerührten Aufschlämmung von 0,8 g LiAlH_4 in 20 ml absol. *THF* zugetropft und das Gemisch 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Ausb. 0,41 g (61% d. Th.) 2-Benzylpropanediol-1,3 (**8**), Schmp. nach Umkristallisieren aus *DIPÄ*: 69—71° (Lit. 68—70°).

Einwirkung von LiAlH_4 auf Bis-(cyclohexylamino)-methylenmeldrumsäure (4)

Nach 6stdg. Einwirkung eines 10proz. Überschusses von LiAlH_4 auf **4** in siedendem *THF* konnten 89% der eingesetzten Menge unverändert zurückgewonnen werden.

Die Analysen wurden von Herrn *H. Bieler* am Institut durchgeführt.