

GERHARD HESSE und HORST JÄGER<sup>1)</sup>

## Die Reduktion von Carbonylverbindungen mit dem Komplex aus Calciumhydrid und Trimethylborat

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

(Eingegangen am 25. März 1959)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. St. Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet*

Beim Erhitzen von Calciumhydrid mit Borsäure-trimethylester entsteht ein komplexes Hydrid, das Carbonylverbindungen sehr spezifisch zu den Alkoholen reduziert.

Natriumtrimethoxyborhydrid reduziert Säurechloride, Aldehyde, Ketone und in einigen Fällen auch Ester<sup>2)</sup>. Dieser Komplex bildet sich leicht aus Natriumhydrid und Borsäure-trimethylester<sup>3)</sup>. Er kann andererseits aber auch unter Abspaltung von Natriummethylat zerfallen



und dadurch auf empfindliche organische Stoffe kondensierend oder spaltend einwirken.

Bei der entsprechenden Calciumverbindung sind solche Störungen weniger zu befürchten. Nach einer allgemeinen Regel<sup>4)</sup> sind die komplexen Erdalkaliborhydride stärkere Reduktionsmittel als die der Alkalien. Ferner sind die Alkoholate und Hydroxyde der Erdalkalien schwächere Basen. Aus beiden Gründen sollte, auch in wasserhaltigem Medium, die Reduktion vor den konkurrierenden Umsetzungen begünstigt sein. Schließlich ist Calciumhydrid billiger und besser zu handhaben als das Hydrid des Natriums.

Das bisher unbekannte Calciumtrimethoxyborhydrid ließ sich aus dem Hydrid und Trimethylborat darstellen, doch müssen ziemlich enge Temperaturgrenzen eingehalten werden.

Unterhalb von 210° bleibt die Umsetzung auch in 36 Stdn. unvollständig, und oberhalb von 230° macht sich eine Zersetzung stark bemerkbar. Wasserstoff wird abspalten, daneben bilden sich auch wasserstoffreichere Komplexe.

Bei 215° erhält man in 36 Stdn. etwa 90% des eingesetzten Hydrids in komplexer Bindung. Durch Umkristallisieren aus flüssigem Ammoniak ließ sich zeigen, daß das Reaktionsprodukt ebenso wie beim Natriumhydrid<sup>5)</sup> uneinheitlich ist, doch enthält es im wesentlichen wohl die Verbindung  $\text{Ca}[\text{HB}(\text{OCH}_3)_3]_2$ . Für die präparative Ver-

<sup>1)</sup> Diplomarb., Univ. Erlangen 1958.

<sup>2)</sup> H. C. BROWN und E. J. MEAD, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6263 [1953].

<sup>3)</sup> H. C. BROWN, H. I. SCHLESINGER, I. SHEFT und D. M. RITTER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 192 [1953].

<sup>4)</sup> H. HÖRMANN, Angew. Chem. **68**, 601 [1956].

<sup>5)</sup> H. C. BROWN, E. J. MEAD und CH. J. SHOAF, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3616 [1956].

wendung muß man sie nicht reinigen; es genügt, den Gehalt an aktivem Wasserstoff zugrunde zu legen, der sich durch Zersetzung mit Salzsäure ergibt. Man muß aber dem stets beigemengten Calcium und Calciumhydrid Rechnung tragen, indem man die Menge Wasserstoff in Abzug bringt, die bereits durch kaltes Wasser entbunden wird (siehe Versuchsteil).

Der Komplex ist in Äthern und den meisten organischen Stoffen unlöslich. Die niederen Alkohole lösen ihn zwar, doch zersetzen sich solche Lösungen rasch. Merkwürdigerweise genügt schon ein geringer Zusatz von Wasser zu Methanol, um die Zersetzung hintanzuhalten. Die Reduktionen können daher in Wasser oder wasserhaltigem Methanol durchgeführt werden. Auch Äthylenglykol-monomethyläther kommt dafür in Frage. Alle diese Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung.

Die Beschränkung auf hydroxylhaltige Lösungsmittel schließt die Anwendung des neuen Reduktionsmittels auf Säurechloride und -anhydride aus. Da niedere Temperaturen eingehalten werden müssen, können auch Ester, Nitrile und Nitroverbindungen damit nicht reduziert werden. Die Reduktion von Aldehyden und Ketonen läßt sich jedoch leicht und bequem durchführen:

Ausgangsmaterial	Lösungsmittel	Reaktionszeit Stdn.	Reaktionsprodukt	Ausb. %
Benzophenon	Wasser/Methanol (1:4)	6	Benzhydrol	82.5
Chloralhydrat	Wasser/Methanol (1:4)	2	Trichloräthylalkohol	63
Bromal	Wasser/Methanol (1:4)	2	Tribromäthylalkohol	25
<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	Wasser/Methanol (1:4)	2	<i>m</i> -Nitro-benzylalkohol	81
Zimtaldehyd	Äthylenglykol-monomethyläther	3	Zimtalkohol	78.5
Benzaldehyd	Äthylenglykol-monomethyläther	2	Benzylalkohol	82
Acetophenon	Äthylenglykol-monomethyläther	15	$\alpha$ -Phenyl-äthylalkohol	82
$\omega$ -Chlor-acetophenon	Äthylenglykol-monomethyläther	15	Styrolchlorhydrin	50

Die Umsetzungen wurden bei Raumtemperatur oder unter Eiskühlung durchgeführt. Die Ausbeuten sind den mit anderen komplexen Hydriden erhaltenen mindestens gleichwertig. Nitrogruppen und olefinische Doppelbindungen, auch in Konjugation zur Aldehydgruppe, werden erwartungsgemäß nicht angegriffen. Beim Chloral macht sich die Alkaliwirkung durch Spaltung in Chloroform (Geruch!) und Formiat bereits etwas bemerkbar, doch ist die Ausbeute noch höher als mit Natriumborant. Bromal wird aber teilweise auch an der Kohlenstoff-Halogenbindung reduktiv gespalten.

Wir glauben, daß die Verwendung des Calciumtrimethoxyboranats wegen seiner guten Spezifität und der bequemen Handhabung bei Aldehyden und Ketonen einen präparativen Fortschritt bringt.

Herrn Prof. Dr. O. BAYER danken wir für die Überlassung von Chemikalien herzlich.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Calciumtrimethoxyborhydrid:** Die festen grauen Brocken des Calciumhydrids werden in einem Eisenmörser möglichst rasch gepulvert und dann eine Gehaltsbestimmung durch Zersetzung mit verd. Salzsäure vorgenommen. Sie wird ebenso wie beim Komplex durchgeführt (s. u.); unsere Präparate enthielten 78–84 %  $\text{CaH}_2$ .

In einen trockenen Schüttelautoklaven (500 ccm) werden 10 g  $\text{CaH}_2$  und 200–250 ccm frisch destillierter *Borsäure-trimethylester*<sup>6)</sup> (Sdp. 67.7–68.1°) rasch eingefüllt und sofort verschlossen. Die Schrauben und die sorgfältig gereinigte Metaldichtung schmiert man mit Siliconöl. Man hält 36 Stdn. auf 215°. Nach dem Erkalten wird der überschüss. Ester direkt aus dem Autoklaven abdestilliert, zum Schluß i. Vak.; Ausb. 45 g hellgraues, lockeres Pulver.

Zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs verwendet man eine Zerewitinoff-Apparatur. Es sind 2 Messungen nötig. Durch Zersetzung einer Probe (50–100 mg) mit 5 ccm HCl erhält man den Gesamtwert a. In ihm sind auch die Anteile enthalten, die nicht aus dem Komplex stammen, sondern aus nicht umgesetztem Hydrid und Ca-Metall (10–15 %). Deshalb wird eine zweite Probe (50–100 mg) mit dest. Wasser zersetzt und gleich nach Beendigung der stürmischen  $\text{H}_2$ -Entwicklung abgelesen: „Wasserwert“ b. Die Differenz a–b ist der „aktive Wasserstoff“ des Hydrids, der allein für Reduktionen in Frage kommt.

Das Rohprodukt wurde analysiert. Zur Ermittlung des Ca-Gehalts titrierte man eine gewogene Probe mit  $n/20$  HCl gegen Methylrot; nach Zusatz von Mannit wird die Borsäure mit  $n/20$  NaOH und Phenolphthalein bestimmt.

$\text{Ca}[\text{HB}(\text{OCH}_3)_3]_2$ (250.0)	Ber. Ca 16.0	B 8.67
	Gef. Ca 19.3, 19.4, 18.9	B 8.2, 8.3, 8.3

Aktiver Wasserstoff pro Gramm

a 190.5, 185.0 b 32.5, 31.1 a–b Ber. 179 ccm Gef. 158, 154 ccm

Aus flüssigem  $\text{NH}_3$  (Löslichkeit 1.5 g in 100 ccm bei –33°) am Extraktor umkristallisiert. Rein weißes Pulver:

Gef. Ca 16.3 B 9.2 a 144.5 b 8.5 a–b 136.0

Der Komplex ist unlöslich in Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan und Glykol-dimethyläther, kaum löslich in Äthylamin, Isopropylamin und Pyridin. Seine Löslichkeit in Wasser bei Raumtemp. ist 1.7 g/100 ccm. Die Lösung hält sich bei 0° einige Tage fast unverändert; bei 55° sinkt der aktive H in 10 Stdn. auf 61 %, bei 100° zersetzt sie sich unter Aufschäumen in wenigen Minuten. Methanol und Äthanol zersetzen den Komplex in kürzester Zeit. Der Verlust an aktivem H in 10 Stdn. bei Raumtemperatur \*) beträgt bei Wasser 3 %, 50-proz. Methanol 13 %, 60-proz. Methanol 25 %.

**Benzhydrol:** 6.0 g (33 mMol) *Benzophenon* in 160 ccm Methanol + 40 ccm Wasser werden mit 6 g Komplex 6 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das Methanol wird dann auf dem sied. Wasserbad abdestilliert, die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und ausgeäthert. Aus Ligroin Kristalle, Schmp. 68°, 5.0 g (82.5 % d. Th.).

**Trichloräthylalkohol:** Die Lösung von 10 g (60 mMol) *Chloralhydrat* in 200 ccm 80-proz. Methanol wird mit Eis auf 0° gekühlt, dann trägt man in  $1/2$  Stde. unter Rühren 12 g Komplex ein und rührt anschließend noch 2 Stdn. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure destilliert man das Methanol an einer guten Kolonne ab; dabei darf kein Wasser übergehen, weil es Trichloräthanol mitnehmen würde. Der Rückstand wird mit Wasserdampf abdestilliert; das

\*) Versuche von G. LUDWIG.

6) H. I. SCHLESINGER, H. C. BROWN, D. L. MAYFIELD und J. R. GILBREATH, J. Amer. chem. Soc. 75, 213 [1953].

Destillat (100 ccm) sättigt man mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und zieht 3 mal mit je 40 ccm Äther aus. Nach dem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird der Äther verjagt und der *Trichloräthylalkohol* destilliert, Sdp.<sub>11</sub> 52°; Ausb. 5.7 g (63 % d. Th.).

*Tribromäthylalkohol*: 12 g *Bromal* (Sdp.<sub>12</sub> 64.5–65.5°) werden bei 0° mit 10 g Komplex in der beim Chloral angegebenen Weise reduziert. Im Rückstand der Wasserdampfdestillation ist noch *Bromal* nachweisbar. Das Destillat (100 ccm) wird mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gesättigt und ausgeäthert und nach dem Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  der Äther vertrieben; der Rückstand wird bei 11 Torr fraktioniert destilliert. Zwischen 90 und 95° geht *Tribromäthylalkohol* (3.0 g, d. s. 25% d. Th.) über, der im Kühler erstarrt.

*m-Nitro-benzylalkohol*: 6.5 g (43 mMol) *m-Nitro-benzaldehyd* in 40 ccm Methanol/Wasser läßt man unter Rühren zu einer Suspension von 8 g Komplex in 150 ccm 80-proz. Methanol innerhalb von 1/2 Stde. zutropfen und rührt noch 2 Stdn. Dann wird genau neutralisiert, das Methanol auf dem Wasserbad entfernt, mit Salzsäure angesäuert und 3 mal mit je 40 ccm Äther ausgezogen. Die vereinigten Auszüge schüttelt man mit wenig Natriumcarbonatlösung und trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Der *m-Nitro-benzylalkohol* wird an der Ölpumpe destilliert, Sdp.<sub>0.35</sub> 129–132°; Ausb. 5.3 g (81 % d. Th.).

*α-Phenyl-äthylalkohol*: 11 g Komplex und 6.0 g (50 mMol) *Acetophenon* werden in 100 ccm Äthylenglykol-monomethyläther 14 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel entfernt man i. Vak. bei 30–40°. Der Rückstand wird vorsichtig mit verd. Salzsäure zersetzt und diese Lösung (80 ccm) 3 mal mit je 40 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Entsäuern und Trocknen der Ätherauszüge verdampft man das Lösungsmittel und destilliert den *Phenyl-äthylalkohol* i. Vak., Sdp.<sub>12</sub> 92°; Ausb. 5.0 g (82 % d. Th.).

*Benzylalkohol*: Aus 6.0 g (56.5 mMol) *Benzaldehyd* und 11.5 g Komplex in 100 ccm Äthylenglykol-monomethyläther bei Raumtemp. in 3 Stdn. Die Aufarbeitung wie beim Phenyläthylalkohol liefert 5.0 g (82 % d. Th.) vom Sdp.<sub>16</sub> 97–98°.

*Zimtalkohol*: 5.4 g (41 mMol) frisch dest. *Zimtaldehyd* werden mit 8 g Komplex in 100 ccm Äthylenglykol-monomethyläther 3 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung wie beim Phenyläthylalkohol ergibt 4.3 g (78.5% d.Th.) bereits im Kühler erstarrenden *Zimtalkohol*, Sdp.<sub>11</sub> 133 bis 134°.

*Styrolchlorhydrin*: 6.0 g *ω-Chlor-acetophenon* (39 mMol) und 8 g Komplex werden in 100 ccm Äthylenglykol-monomethyläther 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Bei der Aufarbeitung wie beim Benzhydrol erhält man 3.0 g (50 % d. Th.) vom Sdp.<sub>11</sub> 121–122° und als Nachlauf noch ca. 0.6 g Ausgangsmaterial.

---