

Weiterreduktion des Desmethoxy-corynanthein-alkohols ergab den Dihydro-desoxy-corynanthein-alkohol (VIII). Durch vorsichtige Verseifung des Corynantheins mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Aceton und Äther wurde das Desmethyl-corynanthein (IV) erhalten, welches sich durch die braunrote Eisenchlorid-Reaktion und leichte Decarboxylierbarkeit zum Descarboxy-corynanthon (VI) als β -Ketosäure zu erkennen gibt. Descarboxy-corynanthon ist mit Yohimbon nicht identisch. Ob der Unterschied auf sterische Verschiedenheit von Corynanthein und Yohimbin zurückzuführen ist, oder ob Carboxyl- und Methylgruppe im Ring E des Corynantheins eine andere Lage als die Carboxyl- und OH-Gruppe im Yohimbin besitzen, muss weiter abgeklärt werden.

Aus Corynanthein entstand durch Methylierung mit Diazomethan N-Methyl-corynanthein (Xa oder Xb), aus Desmethyl-corynanthein und Diazomethan N-Methyl-desmethyl-corynanthein (XI).

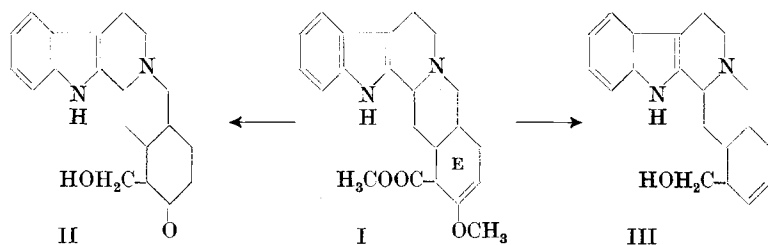
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

108. Äther-Spaltungen durch Lithiumaluminiumhydrid

von P. Karrer und O. Rüttner.

(23. III. 50.)

Bei der Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf Corynanthein (I) haben wir die erste Ätherspaltung durch dieses Reagens beobachtet¹⁾, und zwar erfolgt in diesem Fall Hydrolyse an beiden Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen, so dass ein Gemisch der beiden möglichen Verseifungsprodukte, des Desmethyl-corynanthein-alkohols (II) und Desmethoxy-corynanthein-alkohols (III) entsteht. (Über die Unsicherheit bezüglich der Lage der Doppelbindung im Ring E vgl. die vorstehende Abhandlung¹⁾).



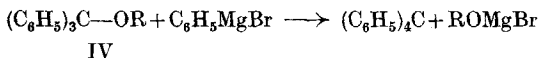
¹⁾ A. Chatterjee & P. Karrer, Helv. **33**, 802 (1950).

Ein zweites Beispiel einer Ätherspaltung fanden wir¹⁾ bei der Behandlung eines anderen Alkaloids mit demselben Reagens, worüber in kurzem berichtet werden soll.

Daher wurden nun eine grössere Zahl verschiedener anderer Äther auf ihre Verseifbarkeit durch Lithiumaluminiumhydrid geprüft²⁾. Die meisten verhielten sich aber bei der Temperatur des siedenden Äthers völlig resistent; dies gilt z. B. für Phenyl-benzyläther, Phenyl-trityläther, α -Naphtyl-allyläther, Cinnamyl-methyläther und Cinnamyl-trityläther.

Dagegen konnte der Methyläther der Enolform des Acetessigesters durch Lithiumaluminiumhydrid teilweise verseift werden, wobei gleichzeitig Reduktion der Ester- zur Alkoholgruppe eintrat³⁾.

Lithiumaluminiumhydrid verhält sich, wie wir öfters betonten⁴⁾, in vielen Reaktionen wie ein Alkylmagnesiumsalz. Auch mit Alkylmagnesiumsalzen lassen sich Äther bei mittleren Temperaturen in der Regel nicht spalten. Eine Ausnahme ist z. B. die von *Gomberg & Kamm*⁵⁾ beobachtete Zerlegung der Triphenylcarbinoläther (IV) durch C_6H_5MgBr :



Nun haben *M. S. Kharasch & W. M. Urry*⁶⁾ festgestellt, dass bei der Umsetzung von Alkylhalogeniden, Alkylbenzol und *Grignard*-Verbindungen bei Gegenwart von wenig Kobaltochlorid Ätherspaltungen als Nebenreaktionen beobachtet werden. Wir haben darum versucht, ob Kobalt(II)-chlorid auch Ätherverseifungen durch Lithiumaluminiumhydrid katalytisch begünstigt. Dies traf tatsächlich in einigen Fällen zu, während in anderen kein Einfluss festzustellen war.

Anisol wurde beim Erwärmen seiner ätherischen Lösung durch Lithiumaluminiumhydrid bei Gegenwart von $CoCl_2$ nicht verseift, wohl aber Phenyl-allyläther (bis zu ca. 25% innert einiger Stunden) und Phenylbenzyläther (ca. 10% in 8 Stunden). Ohne $CoCl_2$ -Zusatz sind sowohl $C_6H_5OCH_2CH=CH_2$ wie $C_6H_5OCH_2C_6H_5$ gegen Lithiumaluminiumhydrid praktisch stabil.

Zu der Frage der Wirkungsweise des Lithiumaluminiumhydrids auf Äther bei Gegenwart von Kobalt(II)-chlorid möchte wir uns erst nach Sammlung weiterer Erfahrungen auf diesem Gebiet äussern.

¹⁾ Zusammen mit *H. Schmid*.

²⁾ Zusammen mit *D. K. Patel*, vgl. *Helv.* **33**, 802 (1950).

³⁾ *A. Chatterjee & P. Karrer*, *Helv.* **33**, 802 (1950).

⁴⁾ Vgl. z. B. *Helv.* **32**, 960, 1371 (1949).

⁵⁾ *Am. Soc.* **39**, 2009 (1917).

⁶⁾ *J. Org. Chem.* **13**, 101 (1948).

Experimenteller Teil.

Spaltung des Allyl-phenyläthers.

5 g Allyl-phenyläther wurden in 100 cm³ absolutem Äther gelöst und mit 30 mg wasserfreiem Kobaltchlorid versetzt. Zu dieser Lösung fügte man unter Rühren 1,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 cm³ absolutem Äther und erwärmte während 10 Stunden zum leichten Sieden. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wurde durch feuchten Äther zersetzt und das Gemisch mit Schwefelsäure (30-proz.) ausgeschüttelt, um die anorganischen Substanzen zu entfernen. Aus der ätherischen Lösung konnte durch Schütteln mit Natronlauge das Phenol abgetrennt werden. Den Alkaliauszug sättigte man mit Kochsalz, säuerte ihn mit Schwefelsäure an und extrahierte ihn mit Äther. Die über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterliess nach dem Eindampfen 0,92 g Phenol, was bedeutet, dass der Allylphenyläther zu 26% aufgespalten wurde. Bei weiteren Spaltungsversuchen an dieser Substanz wurde einerseits die Versuchsdauer verdoppelt und andererseits der Zusatz von Kobaltchlorid bis auf 200 mg erhöht, wodurch aber die Ausbeute an Phenol nicht wesentlich gesteigert werden konnte.

Das erhaltene Phenol haben wir zur Identifizierung in das kristallisierte Phenylurethan übergeführt. Smp. 126°.

Spaltung des Phenyl-benzyläthers.

5 g Phenyl-benzyläther wurden in entsprechender Weise wie der Allyl-phenyläther der reduktiven Spaltung mit Lithiumaluminiumhydrid und wasserfreiem Kobaltchlorid unterworfen. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte konnten 250 mg Phenol und 4,5 g unverändertes Ausgangsmaterial gefasst werden. Dies entspricht einer 10-proz. Spaltung des Phenyl-benzyläthers in Phenol und Toluol.

Es wurde auch versucht, Anisol unter den gleichen Bedingungen zu spalten. Diese Versuche verliefen jedoch ergebnislos.

Spaltungsversuche an den oben angeführten Äthern, bei denen der Zusatz von Kobaltchlorid unterblieb, verliefen ebenfalls negativ.

Zusammenfassung.

Allyl-phenyläther und Phenyl-benzyläther, die durch Lithiumaluminiumhydrid bei der Siedetemperatur des Äthyläthers nicht angegriffen werden, lassen sich in gewissem Umfange durch Lithiumaluminiumhydrid zu Phenol verseifen, wenn als Katalysator etwas Kobalt(II)-chlorid zugesetzt wird.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.