

Das Reaktionsprodukt wird in etwa 20 ccm Alkohol unter Rückfluß gelöst. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich 0.4 g α -Lumicolchicin ab. Versetzt man das Filtrat mit ungefähr dem gleichen Vol. Äther, so erhält man etwa 0.2 g γ -Lumicolchicin. Wird schließlich die Lösung eingedampft und der Rückstand wieder mit Alkohol + Äther behandelt, so erhält man nach einer unscharf um 200° schmelzenden Zwischenfraktion etwa 0.3 g um 180° schmelzendes β -Lumicolchicin. Die Zusammensetzung des rohen Bestrahlungsproduktes und damit die Ausbeute an den 3 genannten Fraktionen ist von der Bestrahlungsdauer abhängig.

α -Lumicolchicin wird durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Toluol gereinigt und schmilzt dann bei 164°; $[\alpha]_D^{25}$: +81° (c=1 in CHCl_3). Es verliert beim Trocknen i. Hochvak. bei 100° 1 Mol. Wasser, wobei der Schmelzpunkt zunächst auf etwa 150° sinkt, dann aber beim Aufbewahren des Präparates spontan auf 206° ansteigt. Beim Liegen an feuchter Luft oder beim Umkristallisieren aus feuchtem Alkohol bildet sich unter Wasseranlagerung auf dem Wege über unscharf schmelzende Zwischenprodukte das ursprüngliche α -Lumicolchicin zurück.

β -Lumicolchicin läßt sich aus Alkohol + Äther umkristallisieren. Es schmilzt dann bei 183°; $[\alpha]_D^{25}$: +304° (c=0.5 in CHCl_3). Beim Umkristallisieren und auch beim Aufbewahren des festen Präparates kann spontan eine Veränderung des Schmelzpunktes auf 207° eintreten. Der Drehwert der Verbindung bleibt dabei unverändert.

γ -Lumicolchicin ist aus Essigester + Äther, Dioxan oder aus Anisol umkristallisierbar und schmilzt dann bei 268°; $[\alpha]_D^{25}$: -445° (c=1 in CHCl_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{N}$ (399.5)	Ber. C 66.15 H 6.31 N 3.51
α -Lumicolchicin (getr.)	Gef. C 66.08 H 6.41 N 3.34
β -Lumicolchicin (Schmp. 183°)	„ C 66.18 H 6.32 N 3.41
„ (Schmp. 206°)	„ C 66.33 H 6.09 N 3.66
γ -Lumicolchicin	„ C 66.09 H 6.35 N 3.44

Katalytische Hydrierungen: Beide Formen des β -Lumicolchicins nehmen bei der Hydrierung in alkohol. Lösung i. Ggw. von PtO_2 2 Moll. H_2 auf und liefern dasselbe Tetrahydroprodukt vom Schmp. 118° (aus Wasser). Unter gleichen Bedingungen liefert das γ -Lumicolchicin eine Tetrahydroverbindung vom Schmp. 174° (aus Alkohol + Wasser).

Das Ergebnis der Hydrierung ist vom Lösungsmittel abhängig. Hydriert man die β -Lumicolchicine in Eisessig, so bekommt man ein anderes Tetrahydroprodukt vom Schmp. 137° (aus Essigester-Petroläther). Das γ -Lumicolchicin nimmt bei der Hydrierung in Eisessig ebenfalls 2 Moll. H_2 auf; das Reaktionsprodukt ist ölig und ist bisher nicht näher untersucht worden.

$\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_6\text{N}$ (403.5)	Ber. C 65.70 H 7.23 N 3.48
Tetrahydro- β -Lumicolchicin Schmp. 118°	Gef. C 65.48 H 7.26 N 3.35
„ „ „ Schmp. 137°	„ C 65.90 H 7.34 N 3.53
Tetrahydro- γ -Lumicolchicin Schmp. 174°	„ C 65.73 H 7.34 N 3.46

α -Lumicolchicin ist weder in alkohol. noch in essigsaurer Lösung hydrierbar.

95. Friedrich Weygand und Diedrich Tietjen: *o*-Phthalaldehyd aus *o*-Phthalsäure-bis-dimethylamid mit Lithiumaluminiumhydrid

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]
(Eingegangen am 11. April 1951)

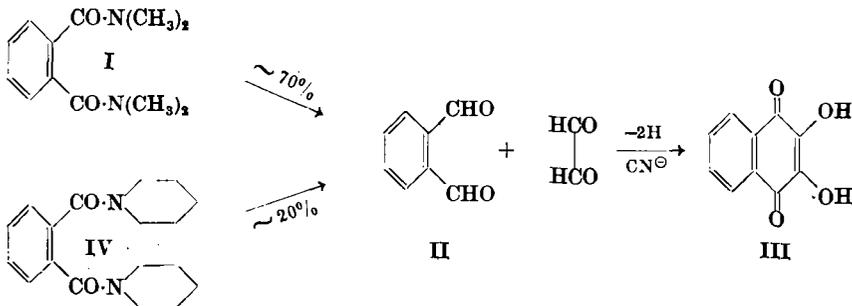
o-Phthalsäure-bis-dimethylamid oder *o*-Phthalsäure-dipiperidid kann mit LiAlH_4 in befriedigender Ausbeute zu *o*-Phthalaldehyd reduziert werden.

Bisher ist kein Verfahren zur direkten Reduktion von *o*-Phthalsäuren zu *o*-Phthalaldehyden bekannt. Man war daher gezwungen, *o*-Phthalsäuren oder ihre Ester bzw. Anhydride zu den Dialkoholen zu reduzieren, was am ein-

fachsten mit Lithiumaluminiumhydrid gelingt, und dann wieder zu oxydieren¹⁾).

Inzwischen ist von A. L. Henne, R. L. Pelley und R. M. Alm²⁾ Trifluoracetaldehyd aus Trifluoracetonitril mit Lithiumaluminiumhydrid bei -78° erhalten worden und von F. Gallinovski und R. Weiser³⁾ ist *N*-Methylpyrrolidon mit $\frac{1}{4}$ Mol. Lithiumaluminiumhydrid lediglich bis zur Aldehydstufe reduziert worden. Auch gewisse andere Säureamide können nach A. Kjaer⁴⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid bei tiefer Temperatur in guter Ausbeute in Aldehyde verwandelt werden, so z. B. Benzoesäuredimethylamid in Benzaldehyd.

Wir haben nun untersucht, welche *o*-Phthalsäureabkömmlinge zu *o*-Phthalaldehyd mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert werden können. Beim Phthalsäureanhydrid war das unmöglich; es entstand bei Verwendung der berechneten Menge an Reduktionsmittel die entsprechende Menge an *o*-Phthalalkohol und Phthalsäureanhydrid blieb übrig. Auch Phthalimid, *N*-Methyl-phthalimid und *N,N'*-Dimethyl-phthalamid ergaben keinen *o*-Phthalaldehyd. Im gewünschten Sinne gelang aber die Reduktion von *N,N,N',N'*-tetraalkyl-substituierten *o*-Phthalamiden, insbesondere von *o*-Phthalsäure-bis-dimethylamid (I), das am besten in einem Tetrahydrofuran-Äther-Gemisch bei 20° mit



Lithiumaluminiumhydrid zu *o*-Phthalaldehyd (II) in befriedigender Ausbeute reduziert wird; es kann dabei ein Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid verwendet werden. Der *o*-Phthalaldehyd wurde zur Charakterisierung mit Glyoxal zu Isonaphthazarin (III) kondensiert⁵⁾.

Für den glatten Verlauf der Reduktion dürfte eine erhebliche sterische Hinderung ausschlaggebend sein, die die Weiterreduktion zum *o*-Phthalalkohol unmöglich macht. Liegt keine sterische Hinderung vor, wie im Benzoesäurediäthylamid, so findet bekanntlich glatt Reduktion zum Alkohol statt⁶⁾, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden⁴⁾. Die sterische Hin-

¹⁾ F. Weygand, K. Vogelbach u. K. Zimmermann, B. 80, 391 [1948]; F. Weygand, K. G. Kinkel u. D. Tietjen, B. 83, 394 [1950].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 72, 3370 [1950]. ³⁾ Experientia 6, 377 [1950].

⁴⁾ Privatmitteil. von Dr. A. Kjaer, Kopenhagen.

⁵⁾ F. Weygand, B. 75, 625 [1942].

⁶⁾ R. F. Nyström u. W. G. Brown, Journ. Amer. chem. Soc. 70, 3738 [1948].

derung in I kommt z. B. darin zum Ausdruck, daß Methylmagnesiumbromid nicht addiert wird, was zu *o*-Diacetyl-benzol⁷⁾ hätte führen müssen.

An Stelle von *o*-Phthalsäure-bis-dimethylamid (I) kann auch *o*-Phthalsäure-dipiperidid (IV) mit LiAlH₄ zu *o*-Phthalaldehyd reduziert werden.

Es ist zu erwarten, daß mit Hilfe des beschriebenen Reduktionsverfahrens auch die sonst nur schwer zugänglichen substituierten *o*-Phthalaldehyde leichter zugänglich werden.

Beschreibung der Versuche

Reduktion von *o*-Phthalsäure-bis-dimethylamid (I)⁸⁾ mit Lithiumaluminiumhydrid zu *o*-Phthalaldehyd (II) und Kondensation zu Isonaphthazarin (III): Zur Lösung von 1 g *N.N.N'.N'*-Tetramethyl-*o*-phthalamid⁸⁾ in 20 cm wasserfreiem Tetrahydrofuran und 20 cm Äther wurden 250 mg fein gepulvertes Lithiumaluminiumhydrid gegeben. Im verschlossenen Gefäß blieb die Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur (18–20°) stehen, wobei keine Additionsverbindung ausfiel. Nach Zugabe von Eisstückchen und verd. Schwefelsäure wurde mit Äther verdünnt, von der wäßr. Schicht getrennt und diese noch mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organ. Phasen hinterließen beim Verdampfen den *o*-Phthalaldehyd.

Er wurde mit 2 g Glyoxal-Natriumhydrogensulfit-Verbindung i. Ggw. von 0.2 g Natriumcyanid in 35 cm 2*n* Na₂CO₃ zu Isonaphthazarin kondensiert. Beim Schütteln bildete sich sofort eine tiefviolette Lösung, die nach 15 Min. mit konz. Salzsäure angesäuert wurde. Zur Reinigung wurde das ausgefallene Isonaphthazarin in Äther gelöst, mit Natriumhydrogencarbonat ausgezogen und mit Säure wieder abgeschieden. Ausb. 310 mg = 36% d.Th. (bez. auf I), Schmp. 285° (Lit.⁵⁾ 285°); das entspricht ungefähr einer 70-proz. Ausbeute an *o*-Phthalaldehyd.

96. Georg Wittig, Pauls Davis und Günter Koenig: Phenanthrensynthesen über intraionische Isomerisationen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 12. April 1951)

Das 9-Benzyl-phenanthren wurde auf dem Wege einer intrakationischen Isomerisation und das Phenanthren selbst über eine intraanionische Umlagerung hergestellt.

Isomerisationen vom Typus der Retropinakolin-Umlagerung erfolgen innerhalb des kationischen Molekelrumpfes:



während die Umlagerungen bei der Metallierung bzw. Anionisierung geeigneter Äther¹⁾ und quartärer Ammoniumsalze²⁾ auf eine negative Aufladung

⁷⁾ F. Nelken, Dissertat. Münster 1909; R. Riemschneider, Gazz. chim. Ital. 77, 607 [1947]; W. Winkler, B. 81, 256 [1948].

⁸⁾ J. v. Braun u. W. Kaiser, B. 55, 1305 [1922].

¹⁾ G. Wittig u. Mitarbb., A. 592, 192 [1949]; A. Lüttringhaus u. G. Wagner v. Sääf, A. 557, 25 [1945]. ²⁾ G. Wittig, Angew. Chem. 63, 15 [1951].