

ALFRED DORNOW, KLAUS JÜRGEN FUST und HEINZ DIETRICH JORDAN

Reduktionen mit  $\text{LiAlH}_4$ , XII<sup>1)</sup>

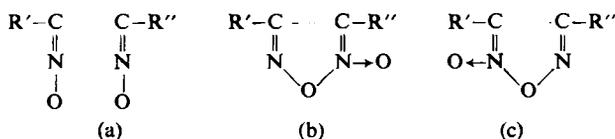
## ÜBER EINE WEITERE HYDRIERENDE SPALTUNG VON C—C-BINDUNGEN\*)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover  
(Eingegangen am 8. Mai 1957)

Es wird die Reduktion verschieden substituierter Furoxane mit Lithiumaluminiumhydrid beschrieben. Sie führt bei disubstituierten Furoxanen, auch solchen, die aus alicyclischen *o*-Diketonen herstellbar sind, zu einer hydrierenden Ringspaltung. Eine Ausnahme bildete das Benzfuroxan und das [Acenaphthyleno-1'.2':3.4-furoxan]. -- Der Mechanismus dieser Spaltungsreaktion wird diskutiert. Dazu werden Umsetzungen einiger disubstituierter Furazane und Dioxime beschrieben. Disubstituierte Furazane sind gleich disubstituierten Furoxanen einer hydrierenden Spaltung zugänglich. Das Diphenyl-furazan wurde zum 9.10-Diamino-phenanthren reduziert.

Durch Anlagerung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  an die  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung von Olefinen entstehen Pseudonitrosite. Ihre Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid verläuft nicht einheitlich<sup>2)</sup>. Deshalb wurde versucht, sie durch möglichst einfache Reaktionen in andere Verbindungen umzuwandeln, in der Hoffnung, daß diese einer einheitlichen Reduktion bzw. sogar einer hydrierenden Spaltung zugänglich sein würden.

Pseudonitrosite gehen beim Erhitzen in alkoholischer Lösung in die Oxime von Nitroketonen über. Aus diesen lassen sich in einigen Fällen durch Wasserabspaltung Furoxane herstellen. Furoxane entstehen auch durch Dimerisation von Nitriloxiden sowie durch Oxidation von Aldoximen und Glyoximen. Ihre Bildung aus den Dioximen von 1.2-Diketonen führte zunächst dazu, sie als Glyoximperoxyde (a) aufzufassen.



In neuerer Zeit wird auch für die früher als Glyoximperoxyde oder Dioxidiazine bezeichneten Verbindungen die Furoxanstruktur (b), (c) angenommen<sup>3)</sup>. Wie die Formeln (b) und (c) erkennen lassen, sind bei verschieden substituierten Furoxanen zwei isomere Verbindungen zu erwarten. Beide konnten in einigen Fällen von J. MEISENHEIMER<sup>4)</sup> erhalten werden. Durch

\*) Vorgetragen bei der Nordwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung am 1. April 1957 in Münster (Westf.). Eine hydrierende Abspaltung der Nitrilgruppe bei einigen substituierten  $\alpha$ -Amino-nitrilen mit Lithiumalanat beschrieb Z. WELVART, Dissertat. Univ. Paris 1956; vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **238**, 2536 [1954].

<sup>1)</sup> XI. Mitteil.: A. DORNOW und K. J. FUST, Chem. Ber. **90**, 1774 [1957].

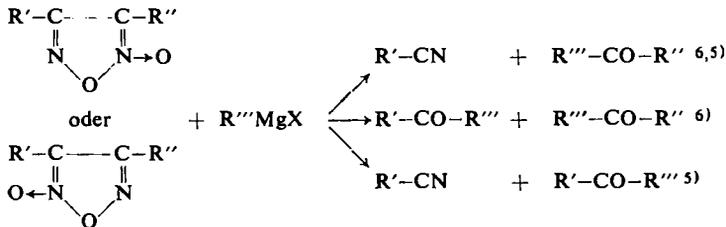
<sup>2)</sup> X. Mitteil.: A. DORNOW und K. J. FUST, Chem. Ber. **90**, 1769 [1957].

<sup>3)</sup> Traité de Chim. Organ., Paris 1953, XXI, 985.

<sup>4)</sup> J. MEISENHEIMER und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **444**, 94 [1925]; J. MEISENHEIMER, W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie, Verlag Deuticke, Leipzig und Wien 1933, S. 1078.

Reduktion mit Jodwasserstoff oder Zinn und Salzsäure sowie durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid kann das semipolar gebundene Sauerstoffatom der Furoxane abgespalten werden: dabei entstehen Furazane. Die Reduktion mit Zink und Essigsäure in alkoholischer Lösung führt zu *amphi*-Dioximen<sup>4)</sup>.

Bei der Umsetzung von Furoxanen mit Grignard-Verbindungen erhielten D. BIGI-AVI<sup>5)</sup> und G. PONZIO<sup>6)</sup> Nitrile und Ketone:

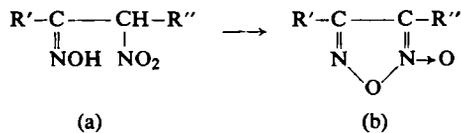


Die Reaktionsweise von Lithiumaluminiumhydrid ist nun im allgemeinen ähnlich der von Grignard-Verbindungen. Es war daher auch mit Lithiumaluminiumhydrid eine Aufspaltung der C—C-Bindung im heterocyclischen Kern zu erwarten.

Tatsächlich wurde auch bei allen mit Lithiumaluminiumhydrid reduzierten Furoxanen mit Ausnahme von Benzfuroxan und [Acenaphthyleno-1'.2':3.4-furoxan] eine Spaltung des Moleküls festgestellt. Im Gegensatz zu der mit Grignard-Verbindungen verläuft die Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid aber einheitlich. Als Reaktionsprodukte wurden die durch Aufspaltung und Reduktion entstandenen primären Amine erhalten.

Zunächst wurden diejenigen Furoxane mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert, die aus einigen schon beschriebenen Pseudonitrositen erhalten worden sind.

Die Darstellung dieser Furoxane erfolgte nach der Methode von H. WIELAND<sup>7)</sup>. Danach werden die Pseudonitrosite durch Erhitzen in Alkohol in Oxime von Nitroketonen (a) umgewandelt, diese in verd. Natronlauge gelöst und durch Ansäuern in der Kälte mit verd. Salzsäure die Furoxane (b) ausgefällt.



Auf diese Weise konnte aus dem Isosafrol-pseudonitrosit das Methyl-[3.4-methylen-dioxy-phenyl]-furoxan (I) gewonnen werden, das bei der Reduktion mit Lithiumalanat Piperonylamin und Äthylamin ergab. Das für den Misch-Schmp. erforderliche Piperonylamin wurde durch Reduktion von Piperonal-oxim mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt.

Das aus dem Anethol-pseudonitrosit erhaltene Methyl-[4-methoxy-phenyl]-furoxan (II) lieferte bei der Reduktion Anisylamin und Äthylamin. Auch in diesem

<sup>5)</sup> Gazz. chim. ital. **51** II, 324 [1922]; C. **1922** I, 1033.

<sup>6)</sup> G. PONZIO und G. LONGO, Gazz. chim. ital. **60**, 893 [1930].

<sup>7)</sup> H. WIELAND, Liebigs Ann. Chem. **329**, 239 [1903].



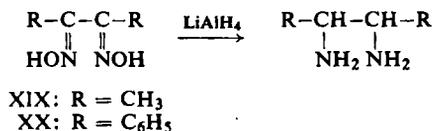






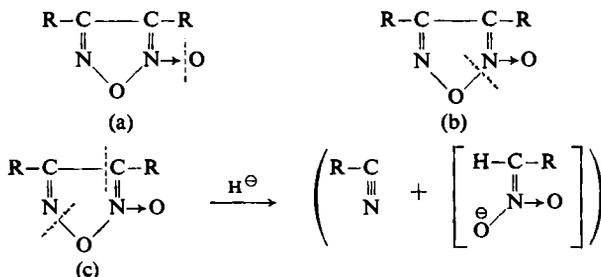


*syn*- bzw. *anti*-Benzildioxim mit Natrium und Alkohol entsteht inaktives spaltbares  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl-äthylendiamin<sup>20)</sup>.)



Wie schon erwähnt, lieferten auch das [*d*-Campher]-chinon-dioxim und das Acenaphthenchinon-dioxim nur die entsprechenden Diamine, ohne einer Spaltung zu unterliegen.

Die hydrierende Spaltung der C—C-Bindung disubstituierter Furoxane nimmt offenbar ihren Weg weder durch Loslösung des semipolar gebundenen Sauerstoffatoms (a) über die Furazane, noch durch Aufhebung der Sauerstoffbrücke (b) über die Dioxime bzw. ihre Salze. Wahrscheinlich wird die Lösung der C—C-Bindung die Primärreaktion sein, eingeleitet durch eine 1.3-Addition des Lithiumaluminiumhydrids an das Furoxan. Ein Hydrid-Ion (bzw. AlH<sub>4</sub><sup>⊖</sup>) wird an das Kohlenstoffatom treten, das dem semipolar an Stickstoff gebundenen Sauerstoffatom näher ist. Die im Sinne der Formel (c) ausgelöste Spaltung führt zu einem Nitril und dem Anion einer primären Nitroverbindung. Beide werden im weiteren Verlauf der Reaktion zu primären Aminen reduziert.



D. BIGIAVI<sup>5, 21)</sup> erhielt bei der Umsetzung von Methyl-[*p*-methoxy-phenyl]-furoxan mit Phenylmagnesiumbromid das *p*-Methoxy-benzonitril und eine stickstoffhaltige, unbeständige Verbindung, die nach kurzer Zeit in Acetophenon überging. Er formulierte sie als das „1-Nitroso-1-phenyl-äthanol“ (a), das sich seiner Meinung nach aus *aci*-Phenyl-nitroäthan gebildet hatte. E. BAMBERGER und R. SELIGMANN<sup>22)</sup> haben nun das *aci*-Phenyl-nitroäthan hergestellt und gefunden, daß es sich innerhalb von 10 Min. unter Blaufärbung zu Acetophenon zersetzt, also Eigenschaften zeigt, die auch Bigiavi bei dem „1-Nitroso-1-phenyl-äthanol“ festgestellt hatte. Die Farbe der sich zersetzenden Verbindung mag Bigiavi dazu veranlaßt haben, die Umwandlung der Nitroverbindung in die erwähnte Nitrosoverbindung zu vermuten. E. Bamberger führt die Blaufärbung bei der Zersetzung der *aci*-Nitroverbindung auf die Entstehung eines von ihm auch isolierten Pseudonitrils zurück.

<sup>20)</sup> F. FEIST, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 214 [1894].

<sup>21)</sup> M. S. KHARASCH und O. REINMUTH, „Grignard Reactions of Nonmetallic Substances“, New York 1954, S. 1233. <sup>22)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 707 [1903].



**Reduktion von Piperonal-oxim:** 1.65 g (0.01 Mol) *Piperonal-oxim* in 150 ccm Äther. 0.38 g (0.01 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 2 Stdn. Das *Piperonylamin-hydrochlorid* schmolz bei 238 bis 239° (Lit.<sup>23</sup>): 238–239°). Ausb. 1.4 g (75% d. Th.).

**Reduktion von Methyl-[4-methoxy-phenyl]-furoxan (II):** 0.5 g (0.0025 Mol) *II* in 150 ccm Äther. 0.38 g (0.01 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 2 Stdn. Der Rückstand der vereinigten getrockneten Lösungen wurde in 100 ccm Äther aufgenommen. Aus dem in einer mit Eiswasser gekühlten Vorlage dabei aufgefangenen Lösungsmittel-Destillat wurde das Hydrochlorid gefällt und aus absol. Alkohol/Äther umkristallisiert. Schmp. 107–109°. Der Misch-Schmp. mit *Äthylamin-hydrochlorid* zeigte keine Depression. Das aus der Lösung des Rückstandes erhaltene Hydrochlorid schmolz bei 236° (absol. Alkohol/Äther). Der Misch-Schmp. mit *Anisylamin-hydrochlorid* zeigte keine Depression. Ausb. 0.3 g (69% d. Th.).

**Reduktion von Anisaldoxim:** 4.5 g (0.03 Mol) *Anisaldoxim* in 150 ccm Äther. 1.14 g (0.03 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 2 Stdn. Das *Hydrochlorid des Anisylamins* wurde aus Methanol/Äther umkristallisiert. Schmp. 230–234° (Lit.<sup>24</sup>): 231°). Ausb. 4 g (77% d. Th.).

**Reduktion von Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furoxan (III):** 2.36 g (0.01 Mol) *III* in 100 ccm Tetrahydrofuran und 100 ccm Äther. 1.14 g (0.03 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 2 Stdn. Aus den vereinigten getrockneten Lösungen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und in einer mit Eiswasser gekühlten Vorlage aufgefangen. Der Rückstand wurde in 100 ccm Äther aufgenommen. Aus dem Destillat wurde das Hydrochlorid gefällt und aus absol. Alkohol/Äther umkristallisiert. Schmp. 107–109°. Der Misch-Schmp. mit *Äthylamin-hydrochlorid* zeigte keine Depression.

Aus der Lösung des Rückstandes wurde das *3.4-Dimethoxy-benzylamin-hydrochlorid* gefällt. Schmp. 254–256° (Alkohol). (Lit.<sup>25</sup>): 257–258°). Ausb. 1.6 g (79% d. Th.).

**Nitromethyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-keton (IV):** 5 g *Eugenolmethyläther-pseudonitrosit* wurden in 100 ccm lebhaft siedendem absol. Äthanol in kleinen Mengen nach und nach gelöst, das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgedampft und das hinterbleibende dickflüssige Öl in 200 ccm verd. Natronlauge gelöst. Die filtrierte Lösung wurde bei Zimmertemperatur mit verd. Salzsäure angesäuert. Nach einigen Stdn. wurde der Kristallbrei abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 103° (Lit.<sup>26</sup>): 103°). Ausb. 0.6 g (25% d. Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$  (239.2) Ber. N 5.86 Gef. N 5.98

**Nitromethyl-[3.4-methylendioxy-benzyl]-keton (V):** 10 g *Safrol-pseudonitrosit* wurden in 200 ccm lebhaft siedendem absol. Alkohol in kleinen Mengen nach und nach gelöst. Nachdem das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgedampft worden war, blieb ein dickflüssiges Öl zurück, das nach einigen Minuten kristallin wurde. Das so erhaltene Oxim des Nitromethyl-[3.4-methylendioxy-benzyl]-ketons konnte aus Benzol umkristallisiert werden. 2 g dieses Oxims wurden in 200 ccm verd. Natronlauge gelöst und die mit Eiswasser gekühlte Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert. Nach 4–5 Stdn. schieden sich aus der trüben Flüssigkeit schwach gelbe Kristalle ab. Schmp. 86° (Methanol). Der Misch-Schmp. mit dem nach A. ANGELI<sup>27</sup>) hergestellten *Nitromethyl-[3.4-methylendioxy-benzyl]-keton* zeigte keine Depression.

23) S. KOBAYASHI, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 6, 175 [1927]; C. 1928 I, 1029.

24) H. GOLDSCHMIDT und N. POLONOWSKA, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 2407 [1887].

25) F. JULIUSBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 120 [1907].

26) E. RIMINI, Gazz. chim. ital. 34 II, 288 [1904]; C. 1905 I, 90.

27) A. ANGELI und E. RIMINI, Ber. dtsh. chem. Ges. Ref. 28, 1004 [1895].

*Reduktion von Methyl-phenyl-furoxan vom Schmp. 96°<sup>28)</sup>*: 4.4 g (0.025 Mol) *Methyl-phenyl-furoxan* in 200 ccm Äther. 2.85 g (0.075 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 3 Stdn. Aus den vereinigten getrockneten Lösungen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 100 ccm Äther aufgenommen. Aus dem in einer mit Eiswasser gekühlten Vorlage aufgefangenen Destillat wurde das Hydrochlorid gefällt und aus absol. Alkohol/Äther umkristallisiert. Schmp. 107–108°. Der Misch-Schmp. mit *Äthylamin-hydrochlorid* zeigte keine Depression.

Ein zweiter Anteil des Destillates wurde mit einer äther. Pikrinsäurelösung versetzt und der ausgefallene gelbe kristalline Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 167°. Der Misch-Schmp. mit frisch hergestelltem *Äthylamin-pikrat* zeigte keine Depression.

Das aus der Lösung des Rückstandes erhaltene Hydrochlorid schmolz bei 248° (absol. Alkohol/Äther). Der Misch-Schmp. mit *Benzylamin-hydrochlorid* zeigte keine Depression. Äther. Pikrinsäure lieferte aus einem anderen Teil der Lösung ein krist. Pikrat (Alkohol). Schmp. 194°, Misch-Schmp. mit *Benzylamin-pikrat* ohne Depression.

Ausb.: 2 g Furoxan ergaben 1.2 g Benzylamin-hydrochlorid (73% d. Th.).

*Reduktion von Methyl-phenyl-furoxan vom Schmp. 62°<sup>28)</sup>* („4-Methyl-5-phenyl-1.2.3.6-dioxdiazin“): 1.76 g (0.01 Mol) *Methyl-phenyl-furoxan* in 150 ccm Äther. 1.14 g (0.03 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 3 Stdn. Aus den vereinigten getrockneten Lösungen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 100 ccm Äther aufgenommen. Aus dem in einer mit Eiswasser gekühlten Vorlage aufgefangenen Destillat wurde das Pikrat gefällt. Schmp. 167° (Alkohol). Der Misch-Schmp. mit *Äthylamin-pikrat* war ohne Depression.

Das aus der Lösung des Rückstandes erhaltene Pikrat schmolz bei 194° (Alkohol). Der Misch-Schmp. mit *Benzylamin-pikrat* zeigte keine Depression. Ausb. 2.4 g (71% d. Th.).

*Reduktion von Dimethylfuroxan (VI)*: 5.7 g (0.05 Mol) *VI* in 150 ccm Äther. 5.7 g (0.15 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 1 Stde. Das *Äthylamin-hydrochlorid* wurde aus absol. Alkohol/Äther umkristallisiert. Schmp. 107–109°. Ausb. 3.5 g (43% d. Th.). Bei der Zersetzung und Filtration entwich ein Teil des Äthylamins gasförmig.

*Reduktion von Diphenylfuroxan (VII)*: 1.2 g (0.005 Mol) *VII* in 150 ccm Äther. 0.57 g (0.015 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 2 Stdn. Das *Benzylamin-hydrochlorid* wurde aus Methanol/Äther umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 248–250°. Ausb. 1 g (70% d. Th.).

*Darstellung von 3.4-Cyclohexeno-furoxan (VIII)<sup>28)</sup>*: 10 g *Cyclohexandion-(1.2)-dioxim* wurden in 50 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und unter Kühlung in 350 ccm etwa 7-proz. Natriumhypochloritlösung gegossen. Sofort fiel ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der nach 1 Stde. abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen wurde. Ausb. 6.5 g (66% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz von etwas Wasser wurden farblose, glänzende Kristalle erhalten. Schmp. 43–45°.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$  (140.1) Ber. C 51.42 H 5.75 N 19.99 Gef. C 51.73 H 6.00 N 19.99

*Reduktion von 3.4-Cyclohexeno-furoxan (VIII)<sup>28)</sup>*: 5.6 g (0.04 Mol) *VIII* in 200 ccm Äther. 4.55 g (0.12 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 3 Stdn. Mehrere Anteile der getrockneten äther. Lösung wurden zur Herstellung charakteristischer Derivate des Reaktionsproduktes benutzt. *Hydrochlorid*: Schmp. 248° (absol. Alkohol). Der Misch-Schmp. mit *Hexamethylendiamin-dihydrochlorid* zeigte keine Depression.

*Pikrat*: Schmp. 215–217° (Zers.) (Methanol). Der Misch-Schmp. mit *Hexamethylen-diamin-dipikrat* zeigte keine Depression. Mit Benzoylcyanid fiel eine Dibenzoylverbindung.

<sup>28)</sup> Versuch ausgeführt von H. D. JORDAN.

Schmp. 158° (Alkohol). Der Misch-Schmp. mit *N,N'*-Dibenzoyl-hexamethyldiamin zeigte keine Depression.

Mit einer äther. Lösung von wasserfreier Oxalsäure fiel ein Niederschlag, der aus verd. Äthanol umkristallisiert wurde. Schmp. 159–160° (unter Gasentwicklung). Der Misch-Schmp. mit Hexamethyldiamin-oxalat (159–160° [Lit.<sup>29)</sup>: 168°]) zeigte keine Depression.

Ausb.: 1.4 g Furoxan ergaben 1.35 g Hexamethyldiamin-dipikrat (23% d. Th.).

Reduktion von [*Börnnyleno*-2'.3':3.4-furoxan] (*IX*)<sup>28)</sup>: 9.7 g (0.05 Mol) *IX* (hergestellt nach M. O. FORSTER<sup>12)</sup>) in 300 ccm Äther. 5.7 g (0.15 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 4 Stdn. Die getrocknete Lösung wurde geteilt und zur Herstellung mehrerer Derivate des Reaktionsproduktes verwendet.

*Diäydrochlorid*: Schmp. nicht bis 330° (absol. Alkohol/Äther).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$  (243.2) Ber. C 49.38 H 9.95 N 11.52 Gef. C 49.17 H 10.10 N 11.61

Äther. Pikrinsäurelösung lieferte ein *Dipikrat*. Schmp. 238–240° (Zers.) (Alkohol).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$  (628.5) Ber. N 17.83 Gef. N 18.08

Mit Acetanhydrid wurde eine *Diacylverbindung* erhalten. Schmp. 218–220° (Alkohol).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$  (254.4) Ber. C 66.10 H 10.31 N 11.01 Gef. C 66.23 H 10.24 N 11.34

Benzoylcyanid lieferte ein *Dibenzoylderivat*. Schmp. 198–200° (verd. Alkohol).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$  (378.5) Ber. C 76.15 H 7.99 N 7.40 Gef. C 76.17 H 8.18 N 7.51

*Oxalat*: Schmp. 215–217° (unter Gasentwicklung) (verd. Methanol).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (368.4) Ber. C 45.64 H 7.66 N 7.60 Gef. C 45.74 H 7.80 N 7.88

Ausb.: 2 g Furoxan ergaben 0.8 g *Bis-aminomethyl-camphocean-dipikrat* (12% d. Th.).

Reduktion von [*d*-Campher]-chinon-dioxim<sup>28)</sup>: 4.9 g (0.025 Mol) [*d*-Campher]-chinon-dioxim (Isomerengemisch) wurden in einem Frittenextraktor mit absol. Äther behandelt, und zwar so, daß die Lösung kontinuierlich in die kräftig gerührte und auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzte Reaktionsmischung floß. Diese enthielt außer der notwendigen Äthermenge (ca. 400 ccm) 3.8 g (0.1 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 20 Stdn. Die getrocknete Lösung wurde geteilt. Aus einem Anteil wurde das *Pikrat* gefällt. Schmp. 229–231° (Zers.) (Alkohol). ( $\alpha$  I: 230–235°;  $\alpha$  II: 230–232°;  $\beta$ : 231°<sup>14)</sup>). Mit Benzoylcyanid wurde die *Benzoylverbindung* hergestellt. Schmp. 274° (verd. Alkohol). ( $\alpha$  I: 277°;  $\alpha$  II: 276°;  $\beta$ : 276°<sup>14)</sup>).

Ausb.: 1.25 g Dioxim ergaben 0.84 g *2,3-Diamino-camphan-dipikrat* (21% d. Th.).

Reduktion von *Phenylfuroxan* (*XI*): 0.24 g (0.0015 Mol) *XI* in 150 ccm Äther. 0.19 g (0.005 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 3 Stdn. Das *Diähydrochlorid des  $\alpha$ -Phenyl-äthylendiamins* wurde aus absol. Alkohol/Äther umkristallisiert. Schmp. 305° (Zers.).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$  (209.1) Ber. N 13.40 Gef. N 13.37

Reduktion von *Benzfuroxan* (*XII*): 2.7 g (0.02 Mol) *XII* in 100 ccm Äther. 3.04 g (0.08 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 4 Stdn. Aus den vereinigten getrockneten Lösungen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert. Schmp. 103°. Misch-Schmp. mit *o*-Phenylendiamin ohne Depression. Ausb. 1.4 g (65% d. Th.).

Reduktion von [*Acenaphthyleno*-1'.2':3.4-furoxan] (*XIII*)<sup>28)</sup>: 2.1 g (0.01 Mol) *XIII* (dargestellt nach F. M. ROWE und J. ST. H. DAVIES<sup>30)</sup>) wurden mit 1.52 g (0.04 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  zur Reaktion gebracht, und zwar so, daß das Furoxan in einem Frittenextraktor durch absol. Äther, der aus dem Reaktionskolben abdestillierte, kontinuierlich gelöst wurde, was nach

<sup>29)</sup> TH. CURTIUS und H. CLEMM, J. prakt. Chem. 62, 194 [1900].

<sup>30)</sup> J. chem. Soc. [London] 117, 1348 [1920].

etwa 1.5 Stdn. beendet war. Rührdauer 6 Stdn. Die vereinigten getrockneten Lösungen (diese zeigten starke rotviolette Färbung und grüne Fluoreszenz) wurden geteilt.

Ein Anteil lieferte mit Benzoylcyanid eine *Dibenzoylverbindung*. Schmp. 317–320° (Alkohol).

$C_{26}H_{20}O_2N_2$  (392.4) Ber. C 79.58 H 5.14 N 7.14 Gef. C 79.71 H 5.31 N 7.35

Aus dem Rest der Lösung wurde mit Acetanhydrid die *Acetylverbindung* gefällt und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 290–294° (Zers.).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$  (268.3) Ber. C 71.62 H 6.01 Gef. C 71.45 H 5.98

Hierbei wurde eine geringe Menge eines zweiten, in Alkohol leichter löslichen Stoffes vom Schmp. 345–350° (Zers.) isoliert.

Ausb.: 1 g Furoxan ergab 0.57 g *1.2-Bis-benzamino-acenaphthen* (30% d. Th.).

*Reduktion von Acenaphthenchinon-dioxim (XIV)*<sup>28)</sup>: 5.3 g (0.025 Mol) XIV, die sich in einem Frittenextraktor befanden, wurden im Laufe von 40 Stdn. in absol. Äther gelöst und mit 3.8 g (0.1 Mol) LiAlH<sub>4</sub> zur Reaktion gebracht. Die vereinigten getrockneten Lösungen wurden wieder geteilt und zur Darstellung charakteristischer Derivate verwendet.

Mit Benzoylcyanid wurde die *Dibenzoylverbindung* erhalten. Schmp. 317–320° (Alkohol).

$C_{26}H_{20}O_2N_2$  (392.4) Ber. N 7.14 Gef. N 7.26

Der Misch-Schmp. mit dem nach der Reduktion des Acenaphthyleno-furoxans erhaltenen *1.2-Bis-benzamino-acenaphthen* zeigte keine Depression.

Durch Fällen mit Acetanhydrid wurde die *Diacetylverbindung* gewonnen. Schmp. 290 bis 295° (Äthanol). Der Misch-Schmp. mit dem *1.2-Bis-acetamino-acenaphthen* zeigte keine Depression.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$  (268.3) Ber. N 10.44 Gef. N 10.56

Auch die zweite, leichter lösliche *Diacetylverbindung*, die nach der Reduktion des Acenaphthyleno-furoxans erhalten worden war, trat hier wieder auf. Schmp. 345–350° (Zers.).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$  (268.3) Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44 Gef. C 71.31 H 6.07 N 10.35

Ausb.: 1.5 g Acenaphthenchinon-dioxim ergaben 0.92 g (33% d. Th.) *1.2-Bis-benzamino-acenaphthen*.

*Reduktion von Dimethylfurazan (XVI)*: 9.8 g (0.1 Mol) XVI in 250 ccm Äther. 15.2 g (0.4 Mol) LiAlH<sub>4</sub>. Rührdauer 6 Stdn. Bei der Zersetzung wurde das Reaktionsgefäß mit Eis gekühlt. Das *Äthylamin-hydrochlorid* wurde aus absol. Alkohol/Äther umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 109°. Ausb. 6.5 g (40% d. Th.).

Bei der Zersetzung und Filtration entwich ein Teil des Äthylamins gasförmig.

*Reduktion von Diphenylfurazan (XVII)*: 2.2 g (0.01 Mol) XVII in 150 ccm Äther. 1.52 g (0.04 Mol) LiAlH<sub>4</sub>. Rührdauer 6 Stdn. Das *Benzylamin-hydrochlorid* wurde abfiltriert und aus absol. Alkohol/Äther umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 248–250°. Ausb. 1.7 g (59% d. Th.). Die Aufarbeitung der vom Hydrochlorid abgetrennten Lösung lieferte 0.2 g Ausgangsprodukt vom Schmp. und Misch-Schmp. 94°.

*Reduktion von Diphenylfurazan (XVIII)*: 1.1 g (0.005 Mol) XVIII in 50 ccm Tetrahydrofuran und 100 ccm Äther. 0.76 g (0.02 Mol) LiAlH<sub>4</sub>. Rührdauer 8 Stdn. Aus den vereinigten getrockneten Lösungen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand, das *9.10-Diamino-phenanthren*, aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 160° (Lit.<sup>31)</sup>: 160–166°. Ausb. 0.8 g (77% d. Th.).

$C_{14}H_{12}N_2$  (208.3) Ber. N 13.45 Gef. N 13.54

<sup>31)</sup> R. PSCHORR, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2739 [1902].

*Reduktion von Diacetyldioxim (XIX):* 1.16 g (0.01 Mol) XIX in 100 ccm Tetrahydrofuran. 1.14 g (0.03 Mol) LiAlH<sub>4</sub>. Rührdauer 2 Stdn. Das 2,3-Diamino-butan-dihydrochlorid wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 299–303° (*meso*: 325° (Zers.); *racem.*: 253–254°<sup>32)</sup>). Ausb. 1.1 g (68% d. Th.).

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>·2HCl (161.1) Ber. N 17.39 Gef. N 17.41

*Reduktion von syn-Benzöldioxim (XX):* 1.2 g (0.005 Mol) XX in 150 ccm Äther. 0.57 g (0.015 Mol) LiAlH<sub>4</sub>. Rührdauer 2 Stdn. Aus den vereinigten getrockneten Lösungen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand, das *meso*- $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl-äthylendiamin, aus Ligroin und aus Äther umkristallisiert. Schmp. 119° (Lit.<sup>33)</sup>: 120–121°). Ausb. 0.8 g (75% d. Th.).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (212.3) Ber. N 13.20 Gef. N 13.18

FRIEDHELM KORTE und HANS MACHLEIDT

$\alpha$ -Hydroxyalkyliden-lacton-Umlagerung, V<sup>1)</sup>

## DIE UMLAGERUNG VON $\alpha$ -ACETYL- $\delta$ - UND - $\gamma$ -LACTONEN

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn und der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg

(Eingegangen am 29. April 1957)

Es wird über die Synthese von  $\alpha$ -Acetyl- $\delta$ -lactonen berichtet. Diese werden bei der Methanolyse in Gegenwart von H<sup>+</sup> zu 2-Methoxy-2-methyl-tetrahydropyran-carbonsäure-(3)-estern umgelagert, welche unter den Bedingungen der Reaktion mit den entsprechenden 5,6-Dihydro-pyran-Derivaten im Gleichgewicht stehen. Die Lage des Gleichgewichtes hängt von der Zahl und Stellung der Methylsubstituenten ab und läßt sich aus deren gegenseitiger sterischer Behinderung erklären.  $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ -lactone lassen sich nach dem gleichen Prinzip umlagern, wobei die entsprechenden Furan-Derivate entstehen.

In früheren Mitteilungen<sup>1,2)</sup> wurde berichtet, daß bei der H<sup>+</sup>-katalysierten Methanolyse von  $\alpha$ -Hydroxymethylen- $\delta$ -lactonen die entsprechenden 2-Methoxy-3-carbomethoxy-tetrahydropyran-Derivate gebildet werden, welche mit den 3-Carbomethoxy-5,6-dihydro-4H-pyranen im Gleichgewicht stehen. Der Vergleich der Umlagerung von  $\alpha$ -Acetyl-lactonen und  $\alpha$ -Hydroxymethylen-lactonen war von Interesse, da sich oxo-cyclo-tautomere Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone in ihren Gleichgewichten unterscheiden, wobei Hydroxyketone mehr in der ringoffenen Form vorliegen<sup>3)</sup>. Ebenso sinkt die Bildungstendenz semicyclischer Ketale mit steigender Ringgröße<sup>4)</sup>.

<sup>32)</sup> E. STRACK und H. SCHWANEGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1006 [1934].

<sup>33)</sup> G. GROSSMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 2298 [1889].

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: F. KORTE und K. H. LÖHMER, Chem. Ber. 90, 1290 [1957].

<sup>2)</sup> F. KORTE und H. MACHLEIDT, Chem. Ber. 88, 1676 [1955].

<sup>3)</sup> W. HEROLD, Z. physik. Chem., Abt. B 16, 213 [1932]; W. LÜTTKE, Chem. Ber. 83, 571 [1950].

<sup>4)</sup> R. CRIEGEE und W. SCHNORRENBERG, Liebigs Ann. Chem. 560, 141 [1948].