

b) *Base II*: 12.5 g *Lactam III* werden in 500 ccm absol. Dioxan mit 4 g LiAlH_4 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; dann wird nach der Standardvorschrift⁸⁾ aufgearbeitet. Nach Abdampfen des Dioxans unter vermindertem Druck löst man die Rohbase in Äther, schüttelt die äther. Lösung erschöpfend mit 2n H_2SO_4 aus und führt die weitere Isolierung wie üblich durch. Die *Base II* läßt sich bei 190–200° (Badtemp.)/0.1 Torr destillieren und scheidet sich dann aus der Lösung des Destillats in Petroläther in schönen farblosen Kristallen vom Schmp. 152.5° ab; Ausb. 10 g (80% d. Th.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (266.4) Ber. C 81.16 H 8.33 N 10.52 Gef. C 81.32 H 8.24 N 10.78

UV-Spektrum: λ_{max} 220 m μ ($\log \epsilon = 4.61$), λ_{min} 240 m μ ($\log \epsilon = 3.35$), λ_{max} 270, 278, 290 m μ ($\log \epsilon = 3.94, 3.91, 3.74$) (in Methanol).

IR-Spektrum: 3472/cm (2.88 μ) (NH), 750/cm (13.33 μ) (*o*-disubst. Benzol) in KBr.

Pikrat: Schmp. 187° (aus Methanol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ (495.5) Ber. N 14.14 Gef. N 14.29

Jodmethylat: Schmp. 210° (aus Aceton).

8) V. M. MIĆOVIĆ und M. LJ. MIHAILOVIĆ, J. org. Chemistry **18**, 1190 [1953].

MOHAMMAD OMAR FAROOQ, WASIUR RAHMAN und MOHAMMAD ILYAS

Synthesen von 3.4-Dihydroxy-desoxybenzoin mittels Bortrifluorids bzw. der Grignard-Methode. Konfiguration des Oxims

Department of Chemistry, Muslim University, Aligarh, Indien
(Eingegangen am 28. April 1959)

3.4-Dihydroxy-desoxybenzoin und sein Dimethyläther wurden mit Hilfe von Bortrifluorid in beträchtlich erhöhten Ausbeuten synthetisiert, der Dimethyläther in noch höherer Ausbeute mittels der Grignard-Methode. 3.4-Dimethoxybenzil, Phenylelessigsäure-[3.4-dimethoxy-anilid] und *N*-Benzyl-[3.4-dimethoxybenzamid] werden erstmals beschrieben. Durch Beckmann-Umlagerung wird gezeigt, daß das Ketoxim des 3.4-Dimethoxy-desoxybenzoin die Konfiguration des *syn*-Benzyltyps besitzt.

Substituierte Desoxybenzoinen zogen in den vergangenen Jahren wegen ihrer medizinischen Bedeutung¹⁾ und wegen ihrer Verwendbarkeit als Zwischenprodukte zur Synthese von Stilböstrol-Analoga²⁾ die Aufmerksamkeit auf sich. 3.4-Dihydroxy-desoxybenzoin und sein Dimethyläther I wurden früher durch Nencki's und Friedel-

¹⁾ J. R. GEIGY AG, Engl. Pat. 728 280; C. A. **50**, 5756 [1956].

²⁾ T. C. MYERS, R. J. PRATT, R. L. MORGAN, J. O'DONELL und E. V. JENSEN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5655 [1955].

Crafts'-Reaktionen³⁻⁵⁾ bereitet, mit Ausnahme eines Falles (23% d. Th.⁴⁾) wurden jedoch keine Ausbeuteangaben gemacht. Im Verlauf unserer Arbeit über die Synthese von Isoflavonen gelang uns die im folgenden beschriebene Verbesserung der Ausbeute von 3,4-Dihydroxy-desoxybenzoin. Ein weiterer Gesichtspunkt für diese Arbeit ergab sich aus der Tatsache, daß die Konfiguration des Ketoxims von 3,4-Dimethoxy-desoxybenzoin nicht bekannt war.

Leitete man Bortrifluorid in ein Gemisch von Brenzcatechin und Phenyllessigsäure in Chloroform ein, so entstand in Ausbeuten um 36% d. Th. 3,4-Dihydroxy-desoxybenzoin. Ersetzte man Brenzcatechin durch Veratrol, so erhielt man die Dimethoxyverbindung I in 65-proz. Ausbeute.

C. BEIS' Methode⁶⁾ zur Herstellung aliphatischer Ketone mit den durch S. S. JENKINS⁷⁾ erzielten Verbesserungen wurden ebenso erfolgreich auf die Synthese von I angewandt. Veratrumsäure-amid⁸⁾ (1 Mol.) setzte man allmählich einem Überschuß (3-4 Moll.) von Benzylmagnesiumchlorid in Äther zu und erhitzte bei gelegentlichem Umrühren auf dem Wasserbad 48 Stdn. unter Rückfluß. Der so erhaltene Grignard-Komplex lieferte, in üblicher Weise aufgearbeitet, reines kristallisiertes I in 71-proz. Ausbeute. Keinerlei Anzeichen für irgendein anomales Produkt⁹⁾ wurde hierbei beobachtet. Der Dimethyläther I ließ sich mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig in 70-proz. Ausbeute entmethylieren.

Die Identität des Dihydroxy-desoxybenzoin wurde bestätigt durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit einer frisch nach der Methode von FINZI³⁾ und LESPAGNOL und Mitarbb.⁴⁾ hergestellten Probe sowie durch Darstellung seines 2,4-Dinitro-phenylhydrazons. 3,4-Dimethoxy-desoxybenzoin (I) gab bei der Entmethylierung ein Produkt, welches im Gemisch mit 3,4-Dihydroxy-desoxybenzoin keine Schmelzpunktsdepression zeigte. Die Identität von I wurde weiterhin erhärtet durch Bereitung des Oxims (Schmp. 128-129°) und des Phenylhydrazons (Schmp. 137 bis 138°). Der Schmelzpunkt des letzteren stieg auch bei wiederholten Versuchen nicht höher (A. J. CHALMERS und F. LIONS¹⁰⁾ fanden 153-154°). I ergab auch leicht ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon und ein Semicarbazon. Mit Selendioxyd in Acetanhydrid oxydiert, lieferte I ein Produkt, dessen Analysendaten gut auf das Diketon zutrafen und das ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bildete.

Wir ergänzten die Charakterisierung von I ferner noch durch eine Studie über die Beckmann-Umlagerung seines Ketoxims. I wurde oximiert und ergab unter unseren Versuchsbedingungen nur *ein* Oxim, dem entweder die Formel IIa oder IIb zuzuordnen ist. Um die Konfiguration dieses Oxims zu ermitteln, behandelten wir es mit Phosphorpentachlorid in Äther, wobei eines der Anilide IIIa oder IIIb entstand. Da diese beiden Anilide unbekannt waren, haben wir sie aus 4-Amino-veratrol^{8,11)} und

³⁾ F. FINZI, Mh. Chem. 26, 1119 [1905]; J. C. S. Abstr. I 1905, 907.

⁴⁾ A. LESPAGNOL, J. TURLUR und L. LESPAGNOL, Bull. Sci. Pharmacol. 46, 305 [1939]; C. A. 33, 8182 [1939].

⁵⁾ A. KAUFMANN und H. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 123 [1918].

⁶⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 137, 575 [1903]. ⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 55, 703 [1933].

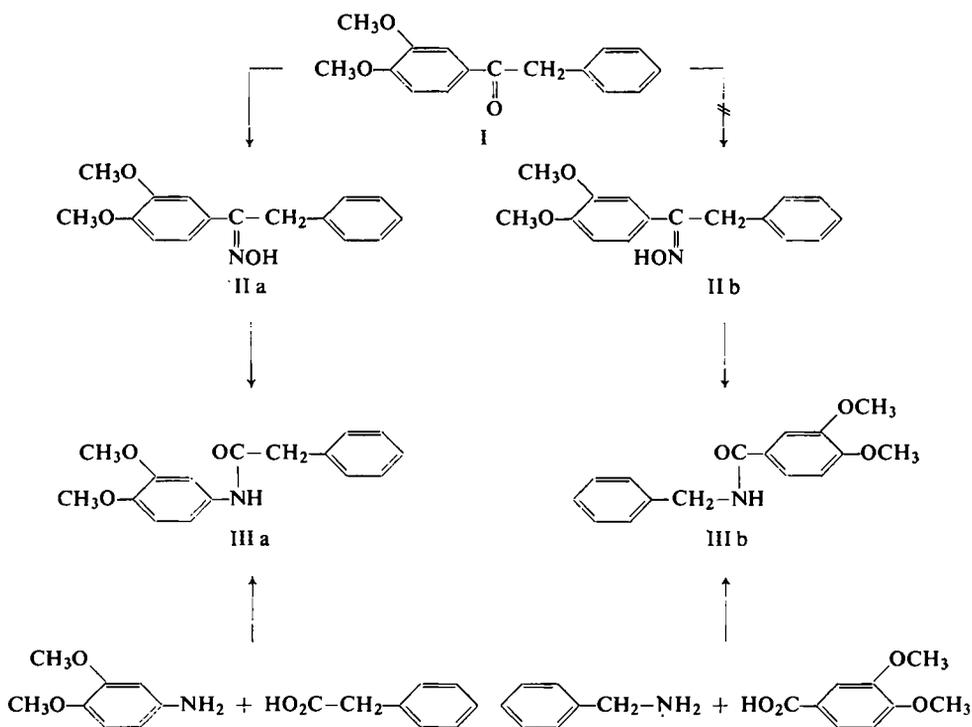
⁸⁾ H. MEYER, Mh. Chem. 22, 429 [1901]; J. C. S. Abstr. 1901, 628.

⁹⁾ P. R. AUSTIN und J. R. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 54, 647 [1932].

¹⁰⁾ A. J. CHALMERS und F. LIONS, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 67, 178 [1933]; C. A. 1934, 765.

¹¹⁾ J. S. BUCK und W. S. IDE, Org. Syntheses 16, 4 [1936].

Phenyllessigsäure im einen Fall bzw. aus Benzylamin¹²⁾ und Veratrumsäure im andern Fall synthetisiert. Vergleich des durch Beckmann-Umlagerung gewonnenen Produktes erwies dessen Identität mit Phenyllessigsäure-[3,4-dimethoxy-anilid] (III a) und legte damit die Konfiguration des Oxims als zum *syn*-Benzyltyp gehörig fest. Das folgende Schema verdeutlicht die verschiedenen Reaktionsschritte:



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE^{13,14)}

3,4-Dihydroxy-desoxybenzoin (Bortrifluorid-Methode): Man löste 35 g Phenyllessigsäure in 60 g Chloroform und ließ durch die auf 10° gekühlte Lösung einen Strom von Bortrifluorid perlen. Setzte man 15 g Brenzcatechin zu, so zerfiel der Phenyllessigsäure-Bortrifluorid-Komplex nach einiger Zeit, und man setzte das Einleiten von Bortrifluorid eine weitere Viertelstunde fort. Man beließ die Reaktionsmischung über Nacht, schüttete auf zerklüftertes Eis und ließ 2 Stdn. stehen. Nun extrahierte man mit Äther, trennte die Äther/Chloroform-Schicht ab, wusch mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Der Verdampfungsrückstand, ein bräunlichgelbes Öl, erstarrte später und lieferte, aus Wasser, anschließend aus Äthanol/Benzol umkristallisiert, nahezu

¹²⁾ H. R. ING und R. H. F. MANSKE., J. chem. Soc. [London] 1926, 2348.

¹³⁾ Alle Schmp. sind unkorrigiert.

¹⁴⁾ Die Mikroanalysen wurden vom Chemistry Department der M. S. University of Baroda ausgeführt.

farblose Nadeln vom Schmp. 173—174° (Lit.³⁾: Schmp. 173°). Ausb. 11.2 g (36% d. Th.; Lit.4.7): 23% d. Th.).



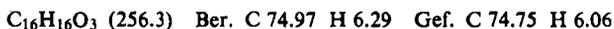
Die Verbindung war im Gemisch mit einer nach FINZI³⁾ (Nencki's Methode) bereiteten Probe ohne Schmelzpunktsdepression.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 243° (aus Essigester).



3.4-Dimethoxy-desoxybenzoin (I)

a) Nach der Bortrifluorid-Methode: Aus Veratrol an Stelle von Brenzcatechin erhielt man, wie oben beschrieben, 65% d. Th. I als bräunliches Öl, das, aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, farblose Aggregate seidiger Nadeln vom Schmp. 87—88° lieferte (Lit.: Schmp. 88°⁵⁾; 91—93°¹⁵⁾).



Oxim: Schmp. 128—129° (Lit.¹⁵⁾: Schmp. 128—129°).



Phenylhydrazon: Schmp. 137—138° (Lit.¹⁰⁾: Schmp. 153—154°).



Semicarbazon: Schmp. 189—190°.



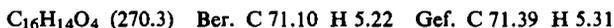
2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 198—199°.



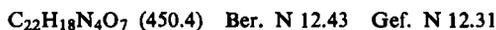
b) Nach der Grignard-Methode: Benzylmagnesiumchlorid, aus 11.4 g Benzylchlorid und 4 g Magnesiumspänen auf übliche Weise in Ätherlösung bereitet, wurde portionsweise mit 3 g⁺ fein gepulvertem, trockenem Veratrumsäure-amid⁸⁾ behandelt. Die Zugabegeschwindigkeit des Amids wählte man nach der Heftigkeit der Reaktion. Man erhitzte die Lösung unter gelegentlichem Rühren 48 Stdn. in Wasserstoffatmosphäre unter Rückfluß, hydrolysierte sodann bei 0° mit 10-proz. Schwefelsäure und arbeitete das ölige Reaktionsprodukt in üblicher Weise auf. Das Öl lieferte, aus Petroläther/Benzol umkristallisiert, 4 g (71% d. Th.) feine seidige Nadeln vom Schmp. 87—88°.

Ätherspaltung: 6.5 g I wurden mit 150 ccm Bromwasserstoffsäure (d 1.5) und 150 ccm Eisessig 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man goß die Mischung anschließend in Wasser, extrahierte mit Äther und erhielt als Verdampfungsrückstand ein bräunliches Öl, das aus Wasser kristallisierte. Schmp. 173—174°.

Selendioxyd-Oxydation von I: 1 g I erhitzte man mit 0.43 g Selendioxyd in 11 ccm Acetanhydrid 4 Stdn. unter Rückfluß und goß in Wasser, sobald sich ein gelber Niederschlag abschied. Mehrfaches Umkristallisieren des letzteren aus Petroläther/Benzol lieferte das Diketon in hellgelben Nadeln vom Schmp. 114.5—115°.



Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon wurde leicht erhalten. Schmp. 223—224°.



¹⁵⁾ M. TIFFENEAU, A. ORYEKHOV und M. ROGER, Bull. Soc. chim. France 49, 1757 [1931], C. A. 1932, 2424.

Oxim von I: Man vermischte 5 g Hydroxylamin-hydrochlorid, 5 ccm Wasser, 20 ccm 10-proz. Natronlauge und 2 g I und setzte gerade bis zur klaren Lösung Äthanol zu. Nun erhitzte man 15 Min. unter Rückfluß und beließ über Nacht im Eisschrank. Das abgeschiedene ölige Produkt ergab, mehrmals aus verd. Äthanol umkristallisiert, das Oxim in glänzenden Nadeln vom Schmp. 128–129° (Lit.¹⁵): Schmp. 128–129°.

$C_{16}H_{17}NO_3$ (271.3) Ber. N 5.16 Gef. N 5.15

N-Benzyl-[3,4-dimethoxy-benzamid] (IIIb): 1 g Benzylamin erhitzte man mit 1 g Veratrum-säure 3 Stdn. auf 180–190°, zerrieb das Reaktionsprodukt zuerst mit verd. Natronlauge, dann mit verd. Salzsäure und wusch schließlich mit Wasser. Aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, lieferte die rohe Masse farblose Nadeln vom Schmp. 134–136°.

$C_{16}H_{17}NO_3$ (271.3) Ber. N 5.17 Gef. N 5.21

4-Amino-veratrol (3,4-Dimethoxy-anilin): 5.8 g Veratrum-säure-amid, aus Veratroylchlorid und konz. Ammoniak⁸⁾ bereitet, lieferte mit alkalischem Natriumhypochlorit¹¹⁾ in üblicher Weise 3.9 g 4-Amino-veratrol vom Schmp. 87–88°.

Phenyllessigsäure-[3,4-dimethoxy-anilid] (IIIa): Aus 1 g 4-Amino-veratrol und 1 g Phenyl-essigsäure gewann man das Anilid, wie bei III b beschrieben. Farblose Nadeln vom Schmp. 151–152° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{17}NO_3$ (271.3) Ber. N 5.17 Gef. N 5.27

Im Gemisch mit dem durch Beckmann-Umlagerung des Oxims IIa erhaltenen Produkt schmolz das Anilid ohne Depression.

JEAN D'ANS und HEINRICH GOLD

Herstellung von Salzen von Hydroperoxyd-Derivaten

Aus der Technischen Universität Berlin
Laboratorium em. Prof. Dr.-Ing. J.D'ANS

(Eingegangen am 29. April 1959)

Einfache salzartige Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle reagieren mit organischen Hydroperoxyden und Persäuren in inerten Lösungsmitteln glatt zu Peroxysalzen. Diese können mit Säurehalogeniden zu Peroxyestern bzw. zu Peroxysäureanhydriden direkt in den gleichen Lösungsmitteln umgesetzt werden.

Nachdem es auf verschiedenen Wegen in den Jahren 1910 bis 1915 gelungen war Persäuren herzustellen^{1–6)}, wurde versucht, von ihnen auch Salze zu gewinnen. Ein

1) J. D'ANS und W. FRIEDERICH, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1880 [1910].

2) J. D'ANS und W. FRIEDERICH, Z. anorg. allg. Chem. 73, 325 [1912].

3) J. D'ANS, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 17, 849 [1911].

4) J. D'ANS und W. FREY, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 1845 [1912].

5) J. D'ANS und W. FREY, Z. anorg. allg. Chem. 84, 145 [1914].

6) J. D'ANS und A. KNEIP, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 1136 [1915].