

CHRISTOPH GRUNDMANN

Über die spezifische Reduktion von Furoxanen zu Furazanen

Aus dem Mellon Institut, Pittsburgh, Pennsylvania

(Eingegangen am 22. August 1963)

Dreiwertige Phosphorverbindungen PR_3 ($R = \text{Alkyl, Aryl oder Alkoxy}$) reduzieren Furoxane ohne Ringöffnung oder andere Nebenreaktionen glatt zu den entsprechenden Furazanen. Die so leicht aus Furoxandicarbonsäure-diäthylester zugängliche Furazandicarbonsäure liefert bei der thermischen Decarboxylierung nicht das Furazan, sondern das durch Umlagerung daraus entstehende Cyanformaldoxim.

Auf der Suche nach einer analytischen Bestimmungsmethode für das kürzlich entdeckte Dicyan-di-*N*-oxyd¹⁾ (I) wurde gefunden, daß sich 1 mit Triphenylphosphin (II) quantitativ zu Dicyan reduzieren läßt, wobei 2 Mol. II zu Triphenylphosphinoxyd oxydiert werden. Aber auch das polymere I, dem vermutlich die Struktur eines Polyfuroxans (III) zukommt, verbraucht noch 1 Mol. II²⁾. Diese Befunde führten zu einer allgemein anwendbaren präparativen Methode für die Darstellung von Furazanen durch Reduktion von Furoxanen mit dreiwertigen Phosphorverbindungen PR_3 ($R = \text{Alkyl, Aryl oder Alkoxy}$).

Zahlreiche Methoden in denen meist naszierender Wasserstoff verwendet wird, sind für diese Reduktion in der Literatur beschrieben³⁾. In vielen Fällen, besonders bei aliphatisch substituierten Furoxanen, tritt dabei teilweise Ringöffnung ein. Von diesen Nachteilen frei ist das für diesen Zweck empfohlene Phosphor(V)-chlorid⁴⁾, das aber manchmal zur Chlorierung aromatischer Substituenten führt, bzw. empfindliche aliphatische Gruppen, wie z. B. Carboxäthyl, anderweitig verändert.

Für die Reduktion von Furoxanen IV zu Furazanen V sind die Trialkylphosphine die energischsten Reagentien, die aber in manchen Fällen zu unerwünschten Nebenreaktionen führen⁵⁾. Vom präparativen Standpunkt vorzuziehen sind die niederen Trialkylphosphite, weil überschüssiges Reagenz leicht mit verd. Mineralsäure zu zerstören ist und das entsprechende wasserlösliche Trialkylphosphat die Aufarbeitung erleichtert. Hydrogendialkylphosphite reduzieren ebenfalls, aber die entstehende Dialkylphosphorsäure kann bei empfindlichen funktionellen Gruppen störend wirken. Sonst scheint die Reaktion auf die genannten Typen dreiwertiger Phosphorverbindungen beschränkt zu sein. Phosphor(III)-chlorid bzw. -bromid und phenylphosphonige

1) CH. GRUNDMANN, *Angew. Chem.* **75**, 450 [1963].

2) Hierüber wird in anderem Zusammenhang ausführlich berichtet werden.

3) Literaturzusammenstellung: J. H. BOYER, *Oxadiazoles*, in R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Bd. 7, S. 462 ff, J. R. Wiley & Sons, Inc., New York 1961.

4) H. WIELAND und L. SEMPER, *Liebigs Ann. Chem.* **358**, 36 [1907]; G. PONZIO, *Gazz. chim. ital.* **59**, 713 [1929].

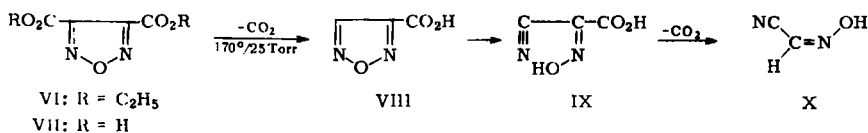
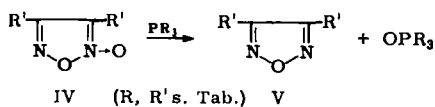
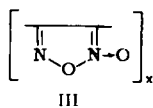
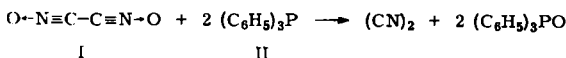
5) z. B. wird ein Teil des Furoxandicarbonsäure-diäthylesters von Triphenylphosphin in siedendem Benzol weitgehend abgebaut, wobei u. a. sogar Cyanwasserstoff entsteht.

Säure, $C_6H_5PO_2H_2$, waren unter vergleichbaren Bedingungen ohne Wirkung. Andererseits hängt die Reduktionsbereitschaft der Furoxane von der Natur der Substituenten ab. Aromatische substituierte Furoxane reagieren am trägsten, während Substitution durch elektronenanziehende Gruppen die Reaktionsfähigkeit stark erhöht. Diphenylfuroxan (IV, $R' = C_6H_5$) wird z. B. von Triphenylphosphin (II) unterhalb von 100° überhaupt nicht angegriffen; Dicyanfuroxan (IV, $R' = CN$) dagegen wird von II schon bei Raumtemperatur in heftiger Reaktion großenteils zerstört, während es von Triäthylphosphit glatt zu Dicyanfuran (V, $R' = CN$), reduziert wird. In Vorversuchen muß daher das jeweils geeignetste Reduktionsmittel gefunden werden.

Tab.: Reduktion von Furoxanen IV zu Furazanen V

R	R'	Lösungsmittel	Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Ausbeute an V (% d. Th.)	Sdp./Torr	Schmp. (°C)
OCH ₃	CH ₃	—	122–176	11	64	156° ⁶⁾	—
OC ₂ H ₅	CH ₃	Essigester	78	16	73 ⁷⁾	70–71°/30	—
n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	Äther	35	4	82	—	94 ⁴⁾
OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	—	150–160	18	97	—	94
OC ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	Benzol	80	3	90	77°/0.3	—
C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	Benzol	80	4	45	79–82°/0.4	—
OC ₈ H ₁₇ ⁸⁾	CONH ₂	—	170–200	0.25	40	—	271
OCH ₃	CN u. CONH ₂	Benzol	80–90	5	56	—	124
OC ₂ H ₅	CN	Benzol	30–40	1	75	62°/25	37

Das beschriebene Verfahren ist wertvoll, wenn die Furoxane leichter als die entsprechenden Furazane zugänglich sind. So konnte über Furazandicarbonsäure-diäthylester (VI) durch alkalische Verseifung leicht die bisher nur mühsam darstellbare



6) L. C. BEHR und J. T. BRENT, Org. Syntheses 34, 40 [1954].

7) Unter Berücksichtigung von 69% wiedergewonnenem Ausgangsmaterial.

8) Techn. Isooctylphosphit (Victor Chemical Works).

Furazandicarbonsäure (VII)⁹⁾ erhalten werden. Die thermische Decarboxylierung von VII im Vakuum sollte die noch unbekanntes Stammverbindung der Reihe, das Furazan (1.2.5-Oxadiazol) (V, R' = H) liefern, führte stattdessen aber unter Umlagerung zu dem isomeren, in der vorstehenden Arbeit¹¹⁾ beschriebenen *anti*-Cyanformaldoxim (X) vom Schmp. 83°. Bekannt ist, daß VII schon beim Kochen mit Wasser eine Carboxylgruppe abspaltet und die zu erwartende Furazanmonocarbonsäure (VIII) sich momentan in die isomere Isonitrosocyanessigsäure (IX) umlagert^{9,10)}. IX spaltet, wie wir gezeigt haben¹¹⁾, bereits unterhalb der zur Decarboxylierung von VII notwendigen Temperatur Kohlendioxyd unter Bildung von X ab. Es ist wahrscheinlich, daß im Zuge der thermischen Decarboxylierung die Umlagerung von VIII in IX — vielleicht durch Spuren basischer Nebenprodukte katalysiert — ebenfalls stattfindet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dicyanfurazan (V, R' = CN): 2.62 g *Dicyanfuroxan*¹²⁾ (IV, R' = CN) in 10 ccm Benzol werden unter Kühlung tropfenweise mit 5.0 g *Triäthylphosphit* versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird noch 1 Std. auf 30–40° erwärmt und nach Erkalten zur Zerstörung überschüss. Phosphits und Entfernung des (wasserlöslichen) Triäthylphosphats einmal mit 15 ccm 2*n* H₂SO₄ und 4 mal mit je 30 ccm Wasser gewaschen. Die mit CaCl₂ getrocknete Benzollösung hinterläßt nach Eindampfen das rohe *Dicyanfurazan* (1.70 g) als hellrotes, in der Kälte erstarrendes Öl. Die völlige Reinigung durch Vakuumdestillation und Abpressen des größtenteils kristallinen Destillats auf Ton ist infolge der außerordentlichen Flüchtigkeit der Verbindung mit erheblichen Verlusten verbunden. *Dicyanfurazan* kristallisiert in dicken, durchsichtigen Platten, sublimiert schon bei Raumtemperatur leicht und hat einen schwach kratzenden, blausäureartigen Geruch. Es scheint sehr giftig zu sein, das Einatmen geringer Mengen des Dampfes erzeugt sofort lang anhaltende Kopfschmerzen.

C₄N₄O (120.1) Ber. C 40.01 H 0.00 N 46.67 Gef. C 40.26 H 0.18 N 46.26

Furazandicarbonsäure-diäthylester (VI): 58.0 g *Furoxandicarbonsäure-diäthylester*¹³⁾ und 50 g techn. *Triäthylphosphit* (Eastman) in 100 ccm Benzol werden in einem mit wirksamen Rückflußkühler versehenen Kolben auf dem Drahtnetz bis zum Einsetzen der Reaktion erhitzt. Wenn das spontane, lebhaftes Sieden nachläßt, kocht man 1 Stde., gießt nach Erkalten auf eine Mischung von 200 g Eis und 50 ccm 2*n* H₂SO₄, schüttelt gut durch und trennt die organische (untere!) Schicht ab, die noch 4 mal mit je 300 ccm Wasser gewaschen und dann über CaCl₂ getrocknet wird. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels gehen i. Vak. bei 74–79°/0.3 Torr 48.3 g VI als leicht bewegliches Öl von schwachem, aber angenehmem Geruch über. Analysenrein siedet VI bei 71°/0.3 Torr.

C₈H₁₀N₂O₅ (214.2) Ber. C 44.86 H 4.71 N 13.08 Gef. C 44.83 H 4.90 N 12.98

Beim Durchschütteln mit dem gleichen Vol. konz. *Ammoniaks* scheidet sich nach kurzer Zeit das *Furazandicarbonsäure-diamid* (V, R' = CONH₂) ab, das aus der 100fachen Menge Wasser in Prismen vom Schmp. 270–271° kristallisiert und identisch mit einem durch Reduktion des *Furoxandicarbonsäure-diamids*¹⁴⁾ erhaltenen Präparat ist (s. Tab.).

C₄H₄N₄O₃ (156.1) Ber. C 30.78 H 2.58 N 35.90 Gef. C 30.82 H 2.63 N 35.73

9) L. WOLFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 69 [1895].

10) L. WOLFF und P. F. GANS, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 1165 [1891].

11) CH. GRUNDMANN und M. B. FULTON, Chem. Ber. 97, 566 [1964], vorstehend.

12) H. WIELAND und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 444, 7 [1925].

13) H. WIELAND, L. SEMPER und E. GMELIN, Liebigs Ann. Chem. 367, 52 [1909].

14) H. WIELAND und E. GMELIN, Liebigs Ann. Chem. 367, 80 [1909].

Cyan-carbamoyl-furazan (V, $R' = CN$ und $CONH_2$): Aus Cyan-carbamoyl-furoxan¹²⁾ (s. Tab.), Nadeln vom Schmp. 124° (Benzol).

$C_4H_4N_4O_2$ (138.1) Ber. C 34.79 H 1.46 N 40.57 Gef. C 35.01 H 1.69 N 40.29

Furazandicarbonsäure (VII): 31.7 g VI gibt man portionsweise unter gutem Umschütteln und unter Kühlung zu 215 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge, wobei sich sofort das Kaliumsalz von VII als dicker, blaßgelber Brei ausscheidet. Zur Vervollständigung der Verseifung läßt man 23 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, saugt dann ab und wäscht gründlich mit Methanol (33.2 g, 96% d. Th.). Das i. Vak. gut getrocknete Kaliumsalz löst man in 156 ccm 2*n* H₂SO₄ und extrahiert die Lösung 10 mal mit je 250 ccm frisch von Peroxyden befreitem Äther¹⁵⁾. Die vereinigten Extrakte werden nach Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. bei Raumtemperatur eingedampft, wobei 20.1 g (90% d. Th.) farblose *Furazandicarbonsäure* vom Schmp. 178 bis 179° hinterbleiben. Misch-Schmp. mit einem Literaturpräparat⁹⁾ ohne Depression. Zur Analyse wurde aus Benzol umkristallisiert.

$C_4H_2N_2O_5$ (158.1) Ber. C 30.39 H 1.28 N 17.72 Gef. C 30.67 H 1.18 N 17.63

Decarboxylierung von VII: 10.0 g VII werden, wie bei der Decarboxylierung der Isonitrosocyanessigsäure (IX) beschrieben¹¹⁾, bei 140–145°/0.1 Torr im Laufe von 3 Stdn. zersetzt. Auch VII kann wie IX bei unvorsichtigem Arbeiten explosionsartig zerfallen. Nach beendeter Reaktion enthält die Vorlage 4.20 g eines teilweise kristallisierenden Destillats, das aus Benzol umkristallisiert 1.75 g (40% d. Th.) *anti-Cyanformaldoxim* (X) vom Schmp. 83–84° liefert und dessen charakteristische Reaktion mit Ammoniak gibt. Die Identität wurde durch das IR-Spektrum und den Misch-Schmelzpunkt mit einem Literaturpräparat¹¹⁾ bestätigt.

Die bei Raumtemperatur flüssigen Teile des Destillats bestehen teilweise aus Wasser, aus dem sich noch weitere 0.1 g X, aber kein *syn*-Cyanformaldoxim isolieren ließen. Das IR-Spektrum der danach verbleibenden Öle zeigt keine der für V ($R' = H$) zu erwartenden Banden.

¹⁵⁾ Mit handelsüblichem Äther erhält man ein dunkles, teilweise öliges Produkt, dessen Reinigung verlustreich ist. Kontinuierliche Extraktion ist nicht zu empfehlen, da konzentrierte Lösungen von VII sich bei längerem Sieden zersetzen können.