

## Über die Synthese und Reaktivität von $\alpha$ -Diazo- $\gamma$ -butyrolacton

Axel Schmitz\*\*, Udo Kraatz\* und Friedhelm Korte

\* Institut für Ökologische Chemie der Technischen Universität München und Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München, D-8050 Freising-Weihenstephan, Am Löwentor

\*\* Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Max-Planck-Str. 1

Eingegangen am 17. September 1974

Mittels der Diazogruppenübertragung gelingt es,  $\alpha$ -Diazo- $\gamma$ -butyrolacton (**2**) herzustellen. Dieses reagiert mit Salzsäure, Essigsäure oder HCl/Äthanol unter Stickstoffeliminierung zu den  $\alpha$ -substituierten  $\gamma$ -Butyrolactonen **4a** – **d**. **2** bildet beim Erhitzen, Bestrahlen oder bei längerer Lagerung je nach den Bedingungen das Bis- $\gamma$ -lacton **7**, das  $\alpha,\beta$ -Butenolid **8** oder das Hydrazonolacton **13**. Über die Bildung des Phosphazins **9** aus **2** und Triphenylphosphin kann  $\alpha$ -Hydrazono- $\gamma$ -butyrolacton (**10**) synthetisiert werden, welches mit Benzaldehyd zum Benzylidenhydrazone **11** reagiert. Unter Basenkatalyse tautomerisiert dieses zum (Benzylidenhydrazino)butenolid **12**. Die Konstitutionen der Verbindungen werden durch ihre spektroskopischen Daten gestützt.

### Synthesis and Reactivity of $\alpha$ -Diazo- $\gamma$ -butyrolactone

The synthesis of  $\alpha$ -diazo- $\gamma$ -butyrolactone (**2**) is performed using a diazo-group transfer reaction. **2** reacts with HCl, acetic acid, or HCl/ethanol with elimination of nitrogen to give the  $\alpha$ -substituted  $\gamma$ -butyrolactones **4a** – **d**. **2** is unstable and yields the bis- $\gamma$ -lactone **7**, the  $\alpha,\beta$ -butenolide **8**, or the hydrazone lactone **13** upon heating, irradiation, or longer storage, the products varying with the conditions. With the phosphazine **9**, derived from **2** and triphenylphosphine,  $\alpha$ -hydrazono- $\gamma$ -butyrolactone (**10**) can be synthesized. **10** reacts with benzaldehyde to give the benzylidenehydrazone **11**. Under base catalysis **11** tautomerizes to the (benzylidenehydrazino)butenolide (**12**). The proposed structures of these compounds are based on spectroscopic data.

In früheren Arbeiten konnte die Acyllacton-Umlagerung<sup>1)</sup> erfolgreich auch auf Lactone übertragen werden, in denen die  $\alpha$ -Acygruppe durch andere elektrophile Gruppen wie etwa Nitril- oder Isonitrilreste ersetzt ist<sup>2–6)</sup>. Im Rahmen dieser Arbeiten versuchten wir jetzt, die Diazogruppe in  $\alpha$ -Stellung einzuführen und zu prüfen, wie sich  $\alpha$ -Diazo- $\gamma$ -butyrolacton (**2**) unter solchen Umlagerungsbedingungen verhält und zu welchen weiteren Reaktionen es befähigt ist.

<sup>1)</sup> F. Korte und K.-H. Büchel, *Angew. Chem.* **71**, 709 (1959).

<sup>2)</sup> F. Korte und K. Trautner, *Chem. Ber.* **95**, 281 (1962).

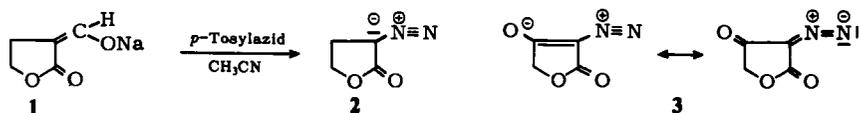
<sup>3)</sup> H. Wamhoff und F. Korte, *Chem. Ber.* **97**, 1970 (1964).

<sup>4)</sup> K.-H. Büchel, H. Röchling und F. Korte, *Liebigs Ann. Chem.* **685**, 10 (1965).

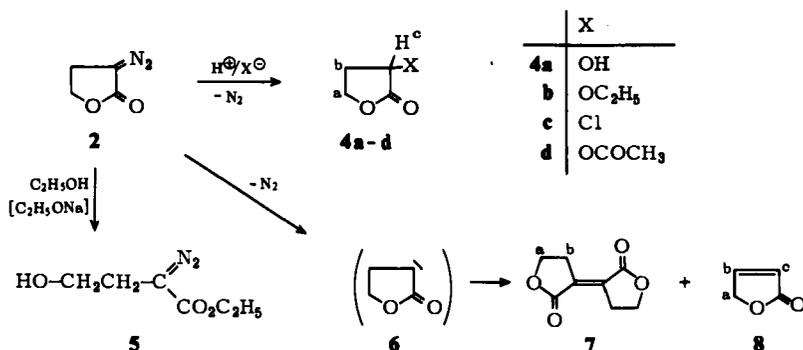
<sup>5)</sup> F. Korte, H. Dürbeck und G. Weisgerber, *Chem. Ber.* **100**, 1305 (1967).

<sup>6)</sup> U. Kraatz, H. Wamhoff und F. Korte, *Liebigs Ann. Chem.* **744**, 33 (1971).

Zur Synthese des  $\alpha$ -Diazolactons **2** mußte auf die entformylierende Diazogruppenübertragung<sup>7)</sup> zurückgegriffen werden, da eine Diazotierung von  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -butyrolacton entsprechend der Vorschrift für  $\alpha$ -Aminosäureester<sup>8)</sup> nur unter Stickstoffeliminierung verlief. Für die Diazogruppenübertragung mit *p*-Tosylazid konnte das bei der Formylierung von  $\gamma$ -Butyrolacton anfallende Natriumenolat **1** direkt eingesetzt werden, womit eine zusätzliche Base entfällt.



Die Reaktion verläuft besonders gut in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder auch noch in Äthanol, dagegen nicht mehr in Äther, was im Einklang mit den Befunden von *Regitz*<sup>7)</sup> steht. Bei dem  $\alpha$ -Diazolacton **2** handelt es sich neben dem  $\alpha$ -Diazobenzo[2,3]- und -naphtho[2,1-*b*]furan-2-on<sup>9)</sup> um das erste rein isolierte  $\alpha$ -Diazo- $\gamma$ -butyrolacton. Andere substituierte  $\alpha$ -Diazo- $\gamma$ -lactone wurden entweder nur als Zwischenprodukte formuliert<sup>10)</sup> oder liegen wie die schon länger bekannte  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -tetronsäure<sup>11)</sup> in der isomeren Diazoniumenolat-Form **3** vor<sup>12)</sup>. Von Säuren oder protonenhaltigen Lösungsmitteln wird das  $\alpha$ -Diazolacton **2** sehr schnell unter heftiger Stickstoffentwicklung protoniert. Mit verdünnter wäßriger Salzsäure entsteht neben  $\alpha$ -Hydroxy- $\gamma$ -butyrolacton (**4a**) auch das  $\alpha,\beta$ -Butenolid **8** im Verhältnis von etwa 3 : 1 (NMR-spektroskopisch bestimmt). Dagegen erhält man in äthanolischer Salzsäure nur  $\alpha$ -Äthoxy- $\gamma$ -butyrolacton (**4b**) und in HCl/Äther sowie Eisessig die entsprechenden  $\alpha$ -substituierten Butyrolactone **4c** bzw. **d**.



Auf Grund dieser bei der Behandlung von Diazoverbindungen mit Säuren allgemein verlaufenden Reaktionen konnten die Umlagerungsversuche mit **2** nur unter alkalischen Bedingungen durchgeführt werden. Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung mit

<sup>7)</sup> M. Regitz, *Angew. Chem.* **79**, 786 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 733 (1967).

<sup>8)</sup> B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 473ff, Thieme, Stuttgart 1968.

<sup>9)</sup> W. M. Horspool und G. D. Kahndelwal, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3328.

<sup>10)</sup> S. Torii, S. Endo, H. Oka und Y. Kariya, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 2701 (1968).

<sup>11)</sup> L. Wolff, *Liebigs Ann. Chem.* **312**, 119 (1900).

<sup>12)</sup> E. Fahr, *Liebigs Ann. Chem.* **612**, 11 (1958).

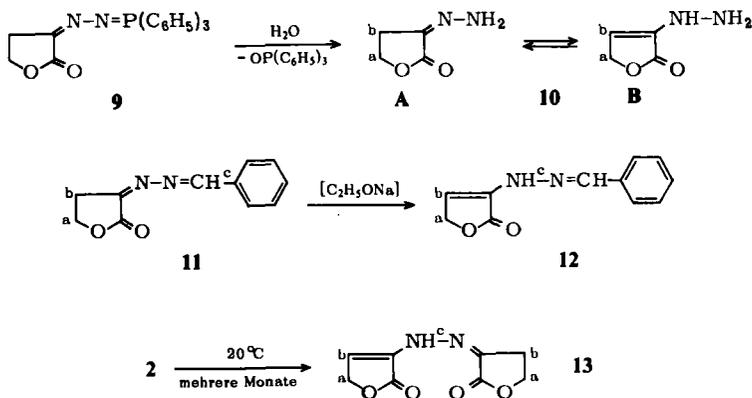
katalytischen Mengen Natriumäthylat auf **2** findet unter langsamer Braunfärbung Stickstoffentwicklung statt. Nach einiger Zeit fällt ein dunkelbraunes polymeres Produkt aus. Die Aufarbeitung der Lösung zeigt, daß lediglich die Öffnung des  $\gamma$ -Lactonringes zum 4-Hydroxybuttersäureester **5** stattgefunden hat, der mit **2** im Gleichgewicht stehen dürfte.

**5** läßt sich nicht analysenrein isolieren, sondern enthält immer noch das Ausgangsprodukt **2**, das bei der Aufarbeitung (Destillation) durch intramolekulare Äthanolabspaltung zurückgebildet wird. Interessant ist der Nachweis des 4-Hydroxyesters **5** insofern, als es nur wenige Beispiele von 4-Hydroxybuttersäureestern der Art **5** gibt<sup>13)</sup>. Hierzu gehört der bei Umlagerungsversuchen von  $\alpha$ -Hydroxyimino- $\gamma$ -butyrolacton isolierte 4-Hydroxy-2-(methoxyimino)buttersäure-methylester<sup>13)</sup>. Auch unter variierten Bedingungen sowie mit verschiedenen Aminen als Lactonringöffnungsbasis findet keine weitere Folgereaktion von **2** bzw. **5** statt. Erwärmen der Lösung beschleunigt lediglich die Stickstoffentwicklung und die vermehrte Bildung polymerer Produkte.

Beim Kochen einer Lösung von **2** in Benzol tritt ohne katalytische Zusätze ebenfalls anfänglich rasche Zersetzung ein, aber selbst nach 30 Stunden läßt sich das  $\alpha$ -Diazolacton immer noch nachweisen. Daneben isoliert man das Bis- $\gamma$ -lacton **7**, das durch Dimerisierung des intermediär gebildeten Carbens **6** entstanden sein dürfte.

Die Ausbeute an **7** kann von 7 auf 20% gesteigert werden, wenn die Stickstoffabspaltung mit Kupferpulver katalysiert wird. Hier findet die Zersetzung schon bei Raumtemperatur statt. Als weiteres Produkt ließ sich das  $\alpha,\beta$ -Butenolid **8** nachweisen, dessen Herkunft ebenfalls aus dem Carben **6** durch Wasserstoffwanderung gedeutet werden kann. Hingegen entsteht bei der Photolyse (Pyrexfilter) des Diazolactons **2** überhaupt kein dimeres Lacton **7**, sondern ausschließlich das Butenolid **8** mit über 40% Ausbeute.

Es ist bekannt, daß sich Diazoverbindungen mit tertiären Phosphinen, wie etwa Triphenylphosphin, zu Phosphazinen umsetzen<sup>14)</sup>. Auch das Diazolacton **2** reagiert mit Triphenylphosphin in ätherischer Lösung exotherm zu dem Phosphazin **9**. Im Gegensatz zu **2** ist **9** sehr stabil und kann ohne Zersetzung lange Zeit aufbewahrt werden.



<sup>13)</sup> F. Engländer, Diplomarbeit, Universität Bonn 1960.

<sup>14)</sup> H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2**, 619 (1919).

In äthanolischer Lösung hydrolysiert **9** mit Wasser zum  $\alpha$ -Hydrazono- $\gamma$ -butyrolacton (**10**), das nach spektroskopischen Daten in der Hydrazonform **A** und nicht in der tautomeren Butenolidform **B** vorliegt, die bei den  $\alpha$ -Amino- und  $\alpha$ -(Benzylamino)butenoliden<sup>15)</sup> begünstigt ist. Von den  $\alpha$ -Hydrazono- $\gamma$ -butyrolactonen sind bisher lediglich die *N*-Aryl-substituierten Derivate bekannt, welche durch Reaktion von Aryldiazoniumsalzen mit  $\alpha$ -Acyl- $\gamma$ -butyrolactonen hergestellt<sup>16,17)</sup> wurden. Als Hydrazon setzt sich **10** in äthanolischer Lösung mit Benzaldehyd zum Azin **11** um, wobei mit Verlängerung der Reaktionszeit von einer Stunde auf 5 Stunden auch schon die tautomere Butenolidform **12** in beachtlicher Menge gebildet wird. Mittels katalytischer Mengen Natriumäthylat läßt sich die Umlagerung **11**  $\rightarrow$  **12** sehr beschleunigen und ähnelt in ihrem Mechanismus der  $\alpha$ -Benzylidenamino- $\gamma$ -butyrolacton-Tautomerie, die ja unter gleichen Bedingungen abläuft<sup>15)</sup>. Auf diese Weise gelingt es, das Butenolid **12** in reiner Form aus **11** zu erhalten.

Interessant ist die Zersetzung des  $\alpha$ -Diazolactons **2** beim Aufbewahren im Dunkeln unter Stickstoffabspaltung zu dem Hydrazon **13**.

Dabei muß man annehmen, daß sich das aus **2** intermediär gebildete Carben **6** an **2** addiert. Im NMR-Spektrum von **13** erkennt man einmal sehr deutlich die Butenolid- und zum anderen die  $\alpha$ -Hydrazonform. Die Verschiebung der Signale der Lactonringprotonen ist für beide Ringe sehr charakteristisch und stimmt mit denen vergleichbarer Typen wie **2**, **11** bzw. **12** überein. So erhält man für die  $H^a$ -Protonen der  $\alpha,\beta$ -Butenolidform **8**, **12** und **13** infolge Kopplung ( $J = 1 - 2$  Hz) mit  $H^b$  ein Dublett bei  $\tau \approx 5.2$  und für  $H^b$  ein Triplet bei  $\tau \approx 3.2$ . Hingegen erscheinen die Protonen  $H^a$  und  $H^b$  der Lactonform von **2**, **7**, **9**, **10**, **11** und **13** als Triplet ( $J = 8$  Hz) bei  $\tau \approx 5.6$  bzw.  $\approx 7$ .

Die  $\alpha$ -monosubstituierten  $\gamma$ -Lactonderivate **4a** – **d** zeigen für die Ringprotonen  $H^a$  und  $H^b$  kompliziertere Aufspaltungsmuster, deren Lageschwerpunkte in der Tab. aufgeführt sind.

Im IR-Spektrum fällt bei allen diesen Lactonderivaten die intensive Lactoncarbonylbande oberhalb von  $1740\text{ cm}^{-1}$  auf. Beim  $\alpha$ -Diazolacton **2** ist infolge Mesomerie zwischen der Diazo- und Carbonylgruppe die Carbonylabsorption auf  $1730\text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben, was auch bei ähnlichen Derivaten beobachtet wird<sup>9)</sup>. Die Aufspaltung der Diazobande bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  ( $2088$  bzw.  $2109\text{ cm}^{-1}$ ) ist von *Fahr*<sup>18)</sup> schon an anderen Diazocarbonylverbindungen beobachtet und auf die erhöhte Resonanzmöglichkeit zurückgeführt worden. In den  $\alpha,\beta$ -Butenolidderivaten **12** und **13** erscheint im Bereich  $1670\text{ cm}^{-1}$  die  $C=C$ -Bande mittlerer Intensität und ist offenbar für solche Derivate charakteristisch<sup>15)</sup>. Für das Bislacton **7** sind zwei isomere Formen – *cis* ( $C_{2v}$ ) und *trans* ( $D_{2h}$ ) – möglich. Wir konnten nur ein einziges Produkt isolieren, dem man aufgrund des IR- und Raman-Spektrums die *trans*-Form zuordnen kann<sup>19)</sup>. Das Raman-Spektrum (KBr) zeigt eine intensive Absorption bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  der Gleichtaktschwingung des  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -Systems und eine schwache bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  der Gegentaktschwingung des  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -Systems, während im IR-Spektrum nur eine sehr breite,

<sup>15)</sup> U. Kraatz, W. Hasenbrink, H. Wamhoff und F. Korte, Chem. Ber. **104**, 2458 (1971).

<sup>16)</sup> F. Korte und F. Wüsten, Chem. Ber. **96**, 2841 (1963).

<sup>17)</sup> V. S. Venturella und E. J. Watson, J. Heterocycl. Chem. **6**, 671 (1969).

<sup>18)</sup> E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. **638**, 1 (1960).

<sup>19)</sup> Herrn Professor B. Schrader (Dortmund) danken wir herzlich für die Aufnahme und Interpretation des Raman- und IR-Spektrums.

intensive Carbonylbande bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  und keine C=C-Bande gefunden wird. Auch die relativ langwellige UV-Absorption (in Methanol  $\lambda_{\text{max}} = 246\text{ nm}$ ,  $\log \varepsilon = 4.05$ ) dürfte für die angenehmere *trans*-Konfiguration sprechen.

Charakteristische NMR- und IR-Daten der Derivate **2**, **4a–d**, **5** und **7–13** (NMR von **10**, **13** in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  und **7** in TFE, sonst in  $\text{CDCl}_3$ ; IR von **10** und **7** in KBr, sonst in  $\text{CHCl}_3$ )

Substanz	H <sup>a</sup>	NMR-Werte ( $\tau$ )			IR vC=O ( $\text{cm}^{-1}$ )
		( $J_{\text{a/b}}$ )	H <sup>b</sup>	H <sup>c</sup>	
<b>2</b>	5.61 t	(8 Hz)	6.60 t		1730
<b>4a</b>	5.6 m		7.6 m	5.6 m	1770
<b>b</b>	5.6 m		7.4 m	5.6 m	1780
<b>c</b>	5.6 m		7.4 m	5.6 m	1785
<b>d</b>	5.65 m		7.58 m	4.60 t ( $J_{\text{b/c}} = 9\text{ Hz}$ )	1780/ 1740
<b>5</b>	6.19 t	(6 Hz)	7.41 t		1680
<b>7</b>	5.34 t	(7 Hz)	6.46 t		1740
<b>8</b>	5.10 t		3.91 m	2.37 m	1760
<b>9</b>	5.52 t	(8 Hz)	6.83 t		1740
<b>10</b>	5.62 t	(8 Hz)	7.30 t	2.22 <sup>a)</sup>	1725
<b>11</b>	5.48 t	(7 Hz)	6.80 t	1.60	1760
<b>12</b>	5.2 d	(2 Hz)	3.68 t	2.9 <sup>a)</sup>	1750
<b>13</b>	5.30 t <sup>b)</sup> 5.70 t	(2 Hz) (8 Hz)	3.40 d <sup>b)</sup> 7.10 t	0.4 <sup>a)</sup>	1775

<sup>a)</sup> Mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar.

<sup>b)</sup> Protonen des  $\alpha,\beta$ -Butenolidteiles von **13**.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 221. – NMR-Spektren:  $\tau = 10$  für TMS, Varian-A-60-Spektrometer. – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. – Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium A. Bernhardt, Elbach/Engelskirchen.

$\alpha$ -Diazo- $\gamma$ -butyrolacton (**2**): Zu einer Suspension von 40.8 g (300 mmol) Natriumenolat<sup>20)</sup> **1** des  $\alpha$ -Hydroxymethylen- $\gamma$ -butyrolactons in 600 ml absol. Acetonitril tropft man unter Rühren und Kühlen im Eisbad 60 g (300 mmol) *p*-Tosylazid<sup>21)</sup> in 150 ml absol. Acetonitril. Nach 15 stdg. Rühren bei Raumtemp. wird filtriert und der Rückstand mit absol. Äther gewaschen, wobei Acetonitril und Äther getrennt aufgefangen werden. Die Acetonitrillösung wird i. Vak. bei  $40^\circ\text{C}$  eingengt und das zurückgebliebene dunkelrote Öl mit absol. Äther (insgesamt 2 Liter) extrahiert. Alle vereinigten Ätherextrakte werden i. Vak. auf 40 ml eingengt und über Nacht bei  $-70^\circ\text{C}$  stehengelassen. Der Kristallbrei wird abgesaugt und noch zweimal aus 20 ml Äther bei  $-20^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp.  $31^\circ\text{C}$ , Ausb. 4.8 g (14%). Unter großen Verlusten läßt sich das Rohprodukt auch destillieren, Sdp.  $80^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$ , Ausb. 2.1 g (6.3%).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$  (112.1) Ber. C 42.86 H 3.60 N 24.99 Gef. C 43.02 H 3.74 N 24.68

<sup>20)</sup> L. D. Fissekis, A. Myles und G. B. Braun, J. Org. Chem. **29**, 2672 (1964).

<sup>21)</sup> W. v. E. Doering und C. H. De Puy, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5955 (1953).

$\alpha$ -Hydroxy- $\gamma$ -butyrolacton (**4a**) und 2-Buten-4-olid (**8**): 5.6 g (50 mmol) **2** in 50 ml Wasser werden unter Rühren sowie Eiskühlung mit 10 ml verd. Salzsäure versetzt, worauf heftige Stickstoffentwicklung eintritt. Anschließend wird das Wasser i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Beim Sdp. 84°C/0.2 Torr gehen 2.4 g eines Gemisches von **4a** und **8** über, das nach dem NMR-Spektrum etwa 35% **4a** enthält.

$\alpha$ -Äthoxy- $\gamma$ -butyrolacton (**4b**): Zu 5.6 g (50 mmol) **2** in 50 ml Äthanol tropft man unter Eiskühlung 5 ml konz. Salzsäure. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Sdp. 66°C/0.3 Torr, Ausb. 2.4 g (37%).

$C_6H_{10}O_3$  (130.1) Ber. C 55.37 H 7.75 Gef. C 55.21 H 7.83

$\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -butyrolacton (**4c**): Zu 5.6 g (50 mmol) **2** in 50 ml Äther tropft man unter Eiskühlung 10 ml konz. Salzsäure. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand destilliert. Sdp. 60°C/0.15 Torr,  $n_D^{20} = 1.4690$ , Ausb. 1.4 g (24%) (Lit.<sup>22</sup>) Sdp. 90–93°C/0.5 Torr.

$\alpha$ -Acetoxy- $\gamma$ -butyrolacton (**4d**): Zu 5.6 g (50 mmol) **2** in 50 ml Äther tropft man unter Eiskühlung 3 g Eisessig. Danach wird der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert. Ausb. 2.8 g (39%), Sdp. 94°C/0.2 Torr,  $n_D^{20} = 1.4550$ .

$C_6H_8O_4$  (144.1) Ber. C 50.00 H 5.60 Gef. C 49.88 H 5.69

2-Diazo-4-hydroxybuttersäure-äthylester (**5**): 11.2 g (100 mmol) **2** werden in 50 ml Äthanol, in dem 0.23 g (10 mmol) Natrium gelöst wurden, 15 h bei Raumtemp. gerührt. Die rotbraune Lösung wird mit einigen Tropfen Eisessig neutralisiert und der Alkohol i. Vak. abgezogen. Den Rückstand nimmt man in Chloroform auf, wäscht mit Wasser und trocknet über  $Na_2SO_4$ . Nach Entfernen des Lösungsmittels wird i. Vak. destilliert. Man erhält 0.5 g (3%) **5**, das nach dem NMR- und IR-Spektrum immer noch geringe Mengen vom Ausgangsprodukt **2** enthält, so daß eine passende Analyse nicht erhalten wurde. Sdp. 96°C/0.9 Torr.

3,3'-Bi(tetrahydrofuryliden)-2,2'-dion (**7**): 5.6 g (50 mmol) **2** in 50 ml absol. Benzol werden mit 1 g Cu-Pulver 30 h bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend kocht man noch 30 min unter Rückfluß, entfernt das Benzol i. Vak. und extrahiert den Rückstand 3 mal mit je 50 ml heißem Acetonitril. Die vereinigten Acetonitrilauszüge werden auf 10 ml eingengt, worauf **7** auskristallisiert. Ausb. 0.8 g (ca. 20%), Schmp. 265°C.

$C_8H_8O_4$  (168.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 56.93 H 4.93 Mol.-Masse ( $M^+$ ) 168

2-Buten-4-olid (**8**) durch Photolyse von **2**: 5.6 g (50 mmol) **2** werden in 150 ml Dioxan mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125 W) in einer Pyrexapparatur 24 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp. 35–37°C/0.1 Torr,  $n_D^{20} = 1.4685$ , Ausb. 1.7 g (41%).

$\alpha$ -(Triphenylphosphoranylidenhydrazono)- $\gamma$ -butyrolacton (**9**): Zu 13.1 g (50 mmol) Triphenylphosphin in 50 ml Äther tropft man unter Eiskühlung und Rühren 5.6 g (50 mmol) **2** in 50 ml Äther. Dabei fällt das hellgelbe **9** aus, das nach Absaugen aus Äthanol oder Acetonitril umkristallisiert werden kann. Ausb. 15.6 g (83%), Schmp. 220°C (Zers.).

$C_{22}H_{19}N_2O_2P$  (374.4) Ber. C 70.58 H 5.12 Gef. C 70.57 H 5.20

$\alpha$ -Hydrazono- $\gamma$ -butyrolacton (**10**): 18.8 g (50 mmol) **9** werden in 80proz. wäbr. Äthanol 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird die auskristallisierte Verbindung abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.7 g (82%), Schmp. 232°C.

$C_4H_6N_2O_2$  (114.1) Ber. C 42.10 H 5.30 N 24.55 Gef. C 42.28 H 5.46 N 24.65

<sup>22</sup>) W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. **596**, 186 (1955).

$\alpha$ -(Benzylidenhydrazono)- $\gamma$ -butyrolacton (**11**): 5.7 g (50 mmol) **10** werden mit 6.5 g (60 mmol) Benzaldehyd in 50 ml Äthanol nur 1 h unter Rückfluß erhitzt, um die beginnende Bildung von **12** zu vermeiden. Man entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in Chloroform auf und filtriert von nicht umgesetzten **10** ab. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5.3 g (52%) **11**, Schmp. 135°C.

$C_{11}H_{10}N_2O_2$  (202.2) Ber. N 13.86 Gef. N 14.03

2-(Benzylidenhydrazino)-2-buten-4-olid (**12**): 1.0 g **11** wird in Äthanol unter Zusatz katalytischer Mengen Natriumäthylat kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert **12** aus, das zur weiteren Reinigung nochmals aus Äthanol umkristallisiert werden kann. Ausb. 0.25 g (25%), Schmp. 168°C.

$C_{11}H_{10}N_2O_2$  (202.2) Ber. N 13.86 Gef. N 13.72

2-[2-(2-Oxo-3-tetrahydrofuryliден)hydrazino]-2-buten-4-olid (**13**): Nach mehreren Monaten Aufbewahren bei Raumtemp. hat sich das Diazolacton **2** zu einer festen kristallinen Substanz zersetzt, die aus Acetonitril umkristallisiert werden kann. Schmp. 205°C.

$C_8H_8N_2O_4$  (196.2) Ber. C 48.98 H 4.11 N 14.28

Gef. C 49.15 H 4.24 N 13.95 Mol.-Masse ( $M^+$ ) 196

[369/74]