

ALFRED DORNOW und KLAUS JÜRGEN FUST

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

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

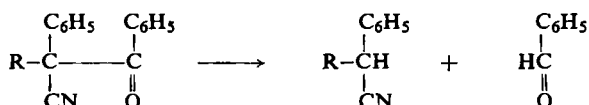
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 8. Mai 1957)

In der vorliegenden Arbeit wird erstmalig eine einheitlich verlaufende hydrierende Spaltung von mehreren zu einer Klasse gehörenden Verbindungen beschrieben. Alle untersuchten Dinitroverbindungen, bei denen sich die Nitrogruppen an benachbarten tertiären Kohlenstoffatomen befinden, wurden mit Lithiumaluminiumhydrid zwischen diesen Kohlenstoffatomen gespalten.

Von den drei Methoden, C—C-Bindungen zu spalten, der oxydativen Spaltung, der Spaltung unter Erhaltung der Gesamtoxydationsstufe und der hydrierenden Spaltung, besitzt die hydrierende Spaltung in der organischen Chemie bislang die geringste Bedeutung. Zwar hat man bei der Reduktion verschiedener Verbindungen einen Abbau des Kohlenstoffgerüsts feststellen können, es ist aber bisher unseres Wissens nicht gelungen, mehrere zur gleichen Verbindungsklasse gehörende Substanzen einheitlich hydrierend zu spalten.

Die Beispiele für eine hydrierende Spaltung lassen erkennen, daß häufig auch hier wie bei den Verbindungen, die einer oxydativen Spaltung zugänglich sind, eine C—C-Bindung durch negative Substituenten an benachbarten Kohlenstoffatomen gelockert ist, so daß sie unter Erhaltung aller übrigen Bindungen aufgespalten werden kann. Als Beispiel sei ein Ketonitril angeführt, das bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in der angegebenen Weise gespalten wurde<sup>2)</sup>.



Bei der Reduktion der Pseudonitrosite wurde in zwei Fällen die hydrierende Spaltung einer C—C-Bindung beobachtet<sup>1)</sup>. Verbindungen mit zwei Nitrogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen mußten demnach ebenfalls durch Lithiumaluminiumhydrid gespalten werden können. Diese Dinitroverbindungen lassen sich entweder durch Anlagerung von Distickstoff-tetroxyd an die Doppelbindung von Olefinen<sup>3)</sup> oder durch Oxydation von primären oder sekundären Nitroverbindungen herstellen. Der Einfachheit halber wurde für die Darstellung der benötigten Substanzen

\*) Vorgetragen bei der Nordwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung am 1. April 1957 in Münster (Westf.).

<sup>1)</sup> X. Mitteil.: A. DORNOW und K. J. FUST, Chem. Ber. **90**, 1769 [1957], vorstehend.

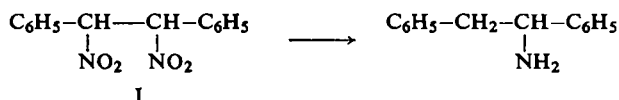
<sup>2)</sup> P. REYNAUD und J. MATTI, Bull. Soc. chim. France **1951**, 612.

<sup>3)</sup> N. LEVY, C. W. SCAIFE und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1946**, 1093; **1948**, 52; **1949**, 2627.

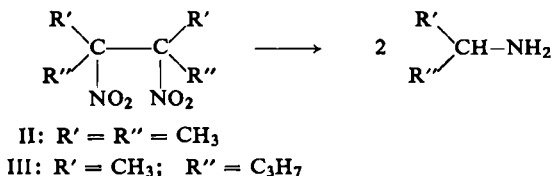
der letztere Weg gewählt. Die dabei angewendete Methode war bereits von H. SHECHTER und R. B. KAPLAN<sup>4)</sup> beschrieben worden. Auf diese Weise wurden 1.2-Dinitro-1.2-diphenyl-äthan (I), 2.3-Dinitro-2.3-dimethyl-butan (II), 4.5-Dinitro-4.5-dimethyloctan (III), 9.9'-Dinitro-difluorenyl-(9.9') und 1.1'-Dinitro-dicyclohexyl (IV) hergestellt.

Dinitroparaffine, bei welchen die beiden Nitrogruppen an verschiedenen, nicht tertiären Kohlenstoffatomen haften, sind wenig beständig<sup>5)</sup>. J. SCHMIDT<sup>5)</sup> reduzierte 1.2-Dinitro-1.2-diphenyl-äthan mit Zink und Eisessig und erhielt das 2.3.5.6-Tetraphenyl-piperazin.

Auch durch Reduktion dieser Dinitroverbindung mit Lithiumaluminiumhydrid wurde eine Nitrogruppe abgespalten. Als Reduktionsprodukt konnte in diesem Falle 1-Amino-1.2-diphenyl-äthan isoliert werden.



Bei der Reduktion von Verbindungen mit zwei Nitrogruppen an benachbarten tertiären Kohlenstoffatomen ist die Abspaltung einer Nitrogruppe nicht beobachtet worden. J. BEWAD<sup>6)</sup> erhielt aus dem 2.3-Dinitro-2.3-dimethyl-butan durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure 2.3-Diamino-2.3-dimethyl-butan. Auch bei der Reduktion von 3.4-Dinitro-3.4-dimethyl-hexan bekam er die Diaminoverbindung. Es konnte also angenommen werden, daß auch Lithiumaluminiumhydrid bei diesen Dinitroverbindungen keine Nitrogruppe abspalten würde, somit also die Voraussetzungen für eine hydrierende Spaltung gegeben sein könnten. Tatsächlich wurde aus 2.3-Dinitro-2.3-dimethyl-butan (II) in fast quantitativer Ausbeute das Isopropylamin erhalten.



4.5-Dinitro-4.5-dimethyl-octan (III) ergab, wie erwartet, das 2-Amino-pentan. Die gleiche Verbindung entstand durch Reduktion von 2-Nitro-pentan.

Eine hydrierende Spaltung zwischen den Kohlenstoffatomen, die die Nitrogruppen tragen, wurde auch beim 9.9'-Dinitro-difluorenyl-(9.9') beobachtet. Als Reduktionsprodukt ließ sich das 9-Amino-fluoren isolieren.

Bei der Reduktion von 1.1'-Dinitro-dicyclohexyl (IV) mit Lithiumaluminiumhydrid bildete sich Cyclohexylamin. Diese Spaltung des Moleküls wurde auch durch katalytische Reduktion der Dinitroverbindung mit Raney-Nickel erreicht.

Reduktion mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung lieferte dagegen statt Cyclohexylamin das zu erwartende Diamin, das 1.1'-Diamino-dicyclohexyl (V). Mit

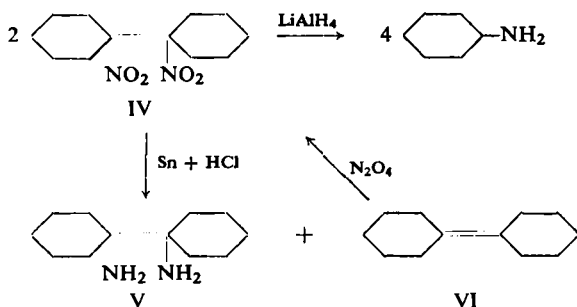
<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **75**, 3980 [1953].

<sup>5)</sup> J. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3540 [1901].

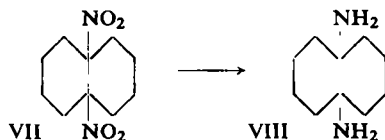
<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1231 [1906].

Benzoylcyanid war hieraus die *N,N'*-Dibenzoylverbindung und mit Benzaldehyd das 1.1'-Bis-benzylidenamino-dicyclohexyl erhältlich. Neben der Diaminoverbindung wurde bei dieser Reduktion auch noch ein ungesättigter Kohlenwasserstoff in wechselnden Mengen gebildet. Vermutlich ist die Qualität des verwendeten Zinns für die zwischen 5 und 15 % schwankende Ausbeute ausschlaggebend. Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich auf Grund seines Schmelzpunktes, seiner Molekulargewichtsbestimmung und der Analyse als identisch mit dem von R. CRIEGEE<sup>7)</sup> hergestellten Bis-cyclohexylen (VI). Auch das durch Anlagerung von Bromwasserstoff hergestellte Bromid hatte den in der Literatur<sup>7)</sup> angegebenen Schmelzpunkt. CRIEGEE ermittelte die Lage der Doppelbindung durch Überführung in Cyclohexanon-pinakon mittels Osmiumtetroxyds.

Die durch Anlagerung von Distickstoff-tetroxyd an die vorliegende ungesättigte Verbindung erhaltene Dinitroverbindung war nun identisch mit dem 1.1'-Dinitro-dicyclohexyl, das bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid Cyclohexylamin ergab. Die Feststellung von CRIEGEE, daß es sich um eine intercyclische<sup>7)</sup> Doppelbindung handelt, konnte somit erneut bestätigt werden.



Durch Nitrieren von Dekalin entsteht *trans*-9.10-Dinitro-dekalin<sup>8,9)</sup> (VII). Diese Verbindung ließ sich erst in 10 Stdn. und bei 66° (Sdp. des Tetrahydrofurans) vollständig reduzieren. Die Isolierung eines einheitlichen Produktes bereitete in diesem Falle Schwierigkeiten. Es konnte aber festgestellt werden, daß auch das Dinitro-dekalin durch Lithiumaluminiumhydrid hydrierend gespalten worden war.



Das erhaltene  $\alpha$ -1.6-Diamino-cyclodecan (VIII) konnte sowohl als Dipikrat wie als Diacetylderivat identifiziert werden; die Schmelzpunkte stimmten mit den von PL. A. PLATTNER<sup>9)</sup> festgestellten überein. Bei der Reduktion von *trans*-9.10-Dinitro-dekalin mit Zink und Eisessig entsteht das *trans*-9.10-Diamino-dekalin<sup>9)</sup>.

<sup>7)</sup> R. CRIEGEE, E. VOGEL und H. HÖGER, Chem. Ber. **85**, 144 [1952].

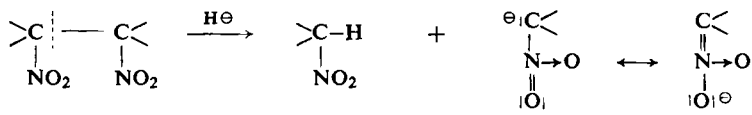
<sup>8)</sup> S. NAMEKIN und O. MADAEFF-SSITSCHOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 372 [1926].

<sup>9)</sup> PL. A. PLATTNER und J. HULSTKAMP, Helv. chim. Acta **27**, 220 [1944].

Die Ergebnisse der Untersuchungen erlauben die Schlußfolgerung, daß Dinitroverbindungen, bei welchen sich die beiden Nitrogruppen an benachbarten tertiären Kohlenstoffatomen befinden, mit Lithiumaluminiumhydrid hydrierend gespalten werden, und zwar einheitlich zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, an die die Nitrogruppen gebunden sind. Wie schon erwähnt, lassen sich diese Dinitroverbindungen durch Anlagerung von Distickstoff-tetroxyd an Olefine der allgemeinen Formel  $R'(R'')C=C(R''')R''''$  darstellen. Es besteht also die Möglichkeit, über die Reduktion einer so erhaltenen Dinitroverbindung die Lage der Doppelbindung zu bestimmen.

Wie sich diese Spaltung vollzieht, ist noch nicht bekannt. Unter der Voraussetzung, daß die Primärreaktion nicht der Angriff des Reduktionsmittels auf die Nitrogruppen ist, könnte man sich den Verlauf folgendermaßen vorstellen:

An eines der durch die Nitrogruppen positivierten Kohlenstoffatome tritt ein Hydrid-Ion (bzw.  $AlH_4^-$ ) heran. In dem Maße, wie sich jetzt eine neue C—H-Bindung bildet, wird das Bindungselektronenpaar der C—C-Bindung überwiegend von dem zweiten, ebenfalls durch eine Nitrogruppe positivierten Kohlenstoffatom beansprucht werden. Aus dieser sich so vollziehenden Lösung der C—C-Bindung geht eine sekundäre Nitroverbindung und das mesomere Anion einer sekundären Nitroverbindung hervor. Beide werden durch die fortschreitende Reaktion zu primären Aminen reduziert.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**1.2-Dinitro-1.2-diphenyl-äthan (I):** 16.2 g (0.06 Mol) *Kalium-peroxy-disulfat* wurden in 200 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 4.2 g (0.05 Mol) Natriumhydrogencarbonat in 100 ccm Wasser vereinigt. Hierzu wurden 15.9 g (0.01 Mol) *Phenylnitromethan-natrium* gegeben und kräftig durchgeschüttelt. Nach 5 Stdn. wurde abfiltriert und der schmierige Rückstand, der noch Benzaldehyd und Phenylnitromethan enthielt, mit 80 ccm Äthanol aufgekocht. Von dem ungelösten hochschmelzenden *1.2-Dinitro-1.2-diphenyl-äthan* wurde abfiltriert. Schmp. 235° (Eisessig) (Lit.<sup>10</sup>): 235–236°. Ausb. 0.7 g (5 % d. Th.).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$  (272.3) Ber. N 10.29 Gef. N 10.61

Aus dem Filtrat kristallisierte beim Erkalten das isomere *1.2-Dinitro-1.2-diphenyl-äthan* aus. Schmp. 148–150° (Äthanol). (Lit.<sup>11</sup>): 150–151°. Ausb. 4.5 g (33 % d. Th.).

**4.5-Dinitro-4.5-dimethyl-octan (III):** Zu 15 g *Kalium-peroxy-disulfat* in 400 ccm Wasser fügte man die Lösung von 3 g Natriumhydrogencarbonat in 50 ccm Wasser, sodann 13.9 g (0.1 Mol) *2-Nitro-pentan-natrium*, schüttelte gut durch und beließ 3 Tage. An der Oberfläche der Lösung hatte sich das Oxydationsprodukt mit braunen Schmierern abgesetzt. Es wurde mit 100 ccm Äther durchgeschüttelt und die ätherische Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Nachdem viermal aus Methanol umkristallisiert worden war, betrug der Schmp. des *4.5-Dinitro-4.5-dimethyl-octans* 105–106°. Ausb. 4.5 g (38 % d. Th.).

$C_{10}H_{20}O_4N_2$  (232.3) Ber. C 51.70 H 8.68 N 12.06 Gef. C 51.92 H 8.65 N 12.05

<sup>10</sup>) J. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3536 [1901].

<sup>11</sup>) C. D. NENITZESCU, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2669 [1929].

*1.1'-Dinitro-dicyclohexyl (IV)*: 32.4 g (0.12 Mol) *Kalium-peroxy-disulfat*, unter schwachem Erwärmen in 400 ccm Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 8.4 g (0.1 Mol) Natriumhydrogencarbonat in 200 ccm Wasser versetzt, die Mischung wurde auf 15 bis 20° abgekühlt. 30.2 g (0.2 Mol) *Nitrocyclohexan-natrium* wurden in kleinen Mengen nach und nach unter kräftigem Schütteln hinzugegeben. Nach etwa 10 Min. war die Hauptmenge des gebildeten *1.1'-Dinitro-dicyclohexyls* ausgefallen. Nach 12 Stdn. wurde abgesaugt, die Dinitroverbindung dreimal mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Schmp. 214–216° (Benzol-Ligroin) (Lit.<sup>12)</sup>: 216–217°). Ausb. 11.1 g (43 % d. Th.).

*Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid*

In einem mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben wurde die zu reduzierende Verbindung in Äther bzw. Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren eine bestimmte Menge einer 1 molaren Lösung von  $\text{LiAlH}_4$  in Äther hinzugegeben. 2–5 Stdn. wurde unter Erhitzen am Rückflußkühler gerührt, danach mit der berechneten Menge Wasser bzw. feuchtem Äther zersetzt und filtriert. Der Rückstand wurde 3–5 Stdn. im Soxhlet mit Äther extrahiert, die vereinigten Lösungen wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Falls nicht anders angegeben, wurden die basischen Reduktionsprodukte mit äther. Salzsäure als Hydrochloride gefällt.

*Reduktion von 1.2-Dinitro-1.2-diphenyl-äthan (I)*: 0.82 g (0.003 Mol) *I* (Schmp. 148–150°) in 100 ccm Äther. 0.46 g (0.012 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 3 Stdn. Aus der einen Hälfte des Filtrats wurde mit Acetanhydrid das Acetylderivat hergestellt. Schmp. 148° (Methanol).

Die andere Hälfte des Filtrats wurde nach Zugabe von 0.3 g Benzoylcyanid eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 177–178°. Der Misch-Schmp. mit dem  $\alpha$ -Benzamino-dibenzyl<sup>13)</sup> zeigte keine Depression. Ein bei einer Badtemperatur von –10° bis –15° durchgeführter Versuch führte zu demselben Ergebnis.

*Reduktion von 2.3-Dinitro-2.3-dimethyl-butan (II)*: 1.76 g (0.01 Mol) *II* in 200 ccm Äther. 1.52 g (0.04 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 3 Stdn. Das Hydrochlorid wurde aus absol. Alkohol/Äther umkristallisiert. Es war sehr hygroskopisch. Schmp. 148–150°. Der Misch-Schmp. mit *Isopropylamin-hydrochlorid* zeigte keine Depression. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

*Reduktion von 4.5-Dinitro-4.5-dimethyl-octan (III)*: 1.16 g (0.005 Mol) *III* in 150 ccm Äther. 0.76 g (0.02 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 2 Stdn. Das *Hydrochlorid des 2-Amino-pentans* wurde aus absol. Alkohol/Äther umkristallisiert. Schmp. 167–168° (Lit.<sup>14)</sup>: 168°). Der Misch-Schmp. mit dem Hydrochlorid des durch Reduktion aus dem 2-Nitro-pentan hergestellten 2-Amino-pentans ergab keine Depression.

*Reduktion von 9.9'-Dinitro-difluorenyl-(9.9')*: 1.05 g (0.0025 Mol) *9.9'-Dinitro-difluorenyl-(9.9')* in 20 ccm Tetrahydrofuran und 300 ccm Äther. 0.57 g (0.015 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 3 Stdn. Das *9-Amino-fluoren-hydrochlorid* schmolz bei 255–257° (Zers.) (Methanol/Äther) (Lit.<sup>15)</sup>: 257° Zers.). Ein Teil des Filtrats wurde eingedampft und der Rückstand, das *9-Amino-fluoren*, aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 61° (Lit.<sup>16)</sup>: 61.5–62.5°).

*Reduktion von 1.1'-Dinitro-dicyclohexyl (IV)*: 2.56 g (0.01 Mol) *IV* in 300 ccm Äther. 1.9 g (0.05 Mol)  $\text{LiAlH}_4$ . Rührdauer 3 Stdn. Das Hydrochlorid schmolz bei 203° (Alkohol/Äther). Ausb. 2.1 g (77 % d. Th.). Der Misch-Schmp. mit dem *Cyclohexylamin-hydrochlorid* zeigte keine Depression. Das Benzoylderivat schmolz in Übereinstimmung mit dem des Cyclohexylamins bei 147°.

<sup>12)</sup> S. NAMETKIN, J. russ. physik.-chem. Ges. **42**, 581 [1910]; C. **1910** II, 1376.

<sup>13)</sup> R. LEUCKART und H. JANSSEN, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 1412 [1889].

<sup>14)</sup> J. TAFEL, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, 1856 [1889].

<sup>15)</sup> W. SCHLENK und E. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. **463**, 295 [1928].

<sup>16)</sup> A. KIEGL, A. WÜNSCH und R. WEIGLE, Ber. deutsch. chem. Ges. **59**, 634 [1926].

**Katalytische Hydrierung von 1.1'-Dinitro-dicyclohexyl (IV):** 5.12 g (0.02 Mol) IV wurden in 200 ccm Methanol suspendiert und etwa 2 g Raney-Nickel hinzugesetzt. Dann wurde mit Wasserstoff unter Normaldruck hydriert und das Reaktionsgemisch nach 14 Stdn. aufgearbeitet. Vom Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Schmp.  $203^\circ$  (Alkohol/Äther). Ausb. 4.5 g (83 % d. Th.). Der Misch-Schmp. mit Cyclohexylamin-hydrochlorid zeigte keine Depression.

**Reduktion von 1.1-Dinitro-dicyclohexyl (IV) mit Zinn und Salzsäure:** Zu 25.6 g (0.1 Mol) IV und 56 g Zinngranalien wurden 600 ccm Äthanol und 116 g 38-proz. alkohol. Salzsäure gegeben und auf dem Wasserbad 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 15.2 g (insges. 0.6 Mol) Zinnpulver und 136 g konz. Salzsäure wurde die Mischung in derselben Weise noch weitere 8 Stdn. erhitzt. Nachdem anschließend der Alkohol zum größten Teil abgedampft worden war, wurde mit etwa 500 ccm Wasser verdünnt, mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat — etwa 2 l — wurde mit Salzsäure angesäuert und dreimal mit je 250 ccm Äther extrahiert. Die wäßrige Phase wurde eingedampft; als Rückstand verblieben 14 g (52 % d. Th.) Hydrochlorid vom 1.1'-Diamino-dicyclohexyl (V). Das Hydrochlorid ließ sich aus wasserhaltigem Methanol umkristallisieren. Es begann bei  $350^\circ$  unter teilweiser Zersetzung zu sublimieren.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$  (269.3) Ber. C 53.52 H 9.73 N 10.40 Gef. C 53.70 H 9.76 N 10.50

Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden eingedampft, der Rückstand wurde mit der doppelten bis dreifachen Menge Methanol versetzt und mit Eiswasser gekühlt. Nach einiger Zeit schied sich das Bis-cyclohexyliden (VI) in großen Kristallen ab. Schmp.  $55^\circ$  (Methanol) (Lit.<sup>7)</sup>:  $55^\circ$ ). Die Ausbeute betrug zusammen mit dem aus der Mutterlauge erhaltenen Anteil 2.5 g (15 % d. Th.). (Bei mehreren Wiederholungen des Versuches schwankte die Ausbeute zwischen 5 und 15 %.)

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$  (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.91 H 12.21

Mol.-Gew. 160 (nach RAST in Campher)

**1.1'-Bis-benzamino-dicyclohexyl:** Eine Lösung von 0.5 g 1.1'-Diamino-dicyclohexyl in 40 ccm absol. Äther wurde mit 1 g Benzoylcyanid in 40 ccm absol. Äther 5 Min. unter Rückfluß erhitzt. Der Äther wurde bis auf etwa 20 ccm abgedampft, vom Benzoylderivat wurde abgesaugt und dieses aus Benzol umkristallisiert. Schmp.  $146^\circ$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$  (404.5) Ber. N 6.93 Gef. N 6.90

Der Misch-Schmp. mit dem N-Cyclohexyl-benzamid (Schmp.  $147^\circ$ ) zeigte eine Depression von  $20^\circ$ .

**1.1'-Bis-benzylidenamino-dicyclohexyl:** Zu einer Lösung von 1.1'-Diamino-dicyclohexyl in absol. Äther wurde etwas mehr als die berechnete Menge Benzaldehyd gegeben. 5 Min. wurde unter Rückfluß erhitzt, nach 12 Stdn. der Äther abgedampft und der Rückstand aus Benzol-Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Schmp.  $144^\circ$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2$  (372.5) Ber. N 7.52 Gef. N 7.53

**Anlagerung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  an Bis-cyclohexyliden (VI):** Zu einer verdünnten Lösung von getrocknetem Distickstoff-tetroxyd (hergestellt durch Erhitzen von Bleinitrat) in 20 ccm Ligroin wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 0.2 g VI in 20 ccm Ligroin hinzugegeben. Von den ausgefallenen Kristallen wurde sofort abgossen. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin betrug der Schmp.  $214^\circ$ . Der Misch-Schmp. mit dem durch Oxydation von Nitrocyclohexan-natrium hergestellten 1.1'-Dinitro-dicyclohexyl zeigte keine Depression. Aus der abgossenen Lösung schied sich nach einigen Minuten eine braune, harzige Masse ab. Durch Erwärmen mit Methanol konnte hieraus eine kristallisierte Substanz erhalten werden, die mit dem 1.1'-Dinitro-dicyclohexyl jedoch nicht identisch war.

*Reduktion von 9.10-Dinitro-dekalin (VII):* 6.9 g (0.03 Mol) VII in 200 ccm Tetrahydrofuran. 4.56 g (0.12 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 140 ccm Tetrahydrofuran. Rührdauer 10 Stdn. Mit 5 ccm Wasser und feuchtem Tetrahydrofuran wurde zersetzt, vom Niederschlag abfiltriert, dieser 5 Stdn. mit Äther extrahiert und die vereinigten Lösungen eingedampft. Der Rückstand war ein schwach gelb gefärbtes Öl. Hiervon wurde die eine Hälfte in 100 ccm absol. Äther gelöst und filtriert. Aus dem Rückstand konnten 0.2 g 9.10-Dinitro-dekalin zurückgewonnen werden. Aus dem Filtrat fiel bei Zugabe von ätherischer Salzsäure ein schmieriges Hydrochlorid aus. Ausb. 3 g. Das Lösungsmittel wurde abgegossen und der Rückstand mit etwas Kohle in 10 ccm Äthanol erhitzt und anschließend filtriert. Zu dem Filtrat wurden etwa 10 ccm Benzol langsam hinzugegeben. Auf Erwärmen schied sich das Hydrochlorid kristallin ab. Es wurde noch zweimal aus Alkohol/Äther umkristallisiert, in wenig Wasser gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von Natriumpikrat versetzt. Das entstandene Dipikrat schmolz bei 278–280° (Zers.) (Wasser). (Das *Dipikrat des  $\alpha$ -1.6-Diamino-cyclodecans (VIII)* schmilzt bei 280–285° (Zers.)<sup>9)</sup>).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$  (628.5) Ber. N 17.83 Gef. N 17.91

Die andere Hälfte des anfangs erhaltenen schwach gelb gefärbten Öles wurde in 20 ccm Äthanol aufgenommen und die Lösung nach Zugabe von Acetanhydrid weitgehend eingedampft. Der Rückstand wurde dreimal aus Äthanol umkristallisiert. Der Schmp. der Diacetylverbindung vom  $\alpha$ -1.6-Diamino-cyclodecan lag bei 294–296° (Lit.<sup>9)</sup>: 296°). (Das Diacetylderivat vom *trans*-9.10-Diamino-dekalin ist bei 360° noch nicht geschmolzen, während das vom *cis*-9.10-Diamino-dekalin bei 242° schmilzt<sup>9)</sup>.)

ALFRED DORNOW und SIEGFRIED LÜPFERT

Über Umsetzungen von  $\alpha$ -Ketonitrilen, IV<sup>1)</sup>

## ÜBER WEITERE UMSETZUNGEN VON $\alpha$ -KETONITRILEN MIT VERBINDUNGEN, DIE EINE $\text{C}=\text{N}$ -DOPPELBINDUNG ENTHALTEN

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

Während  $\alpha$ -Ketonitrile gegenüber Aminen acylierend wirken, tritt bei Iminen, Schiffschen Basen und Phenylhydrazonen Anlagerung ein. Es wird über die Addition von Benzoylcyanid und Acetylcyanid an Schiffsche Basen und Phenylhydrazone berichtet und der Reaktionsmechanismus diskutiert.

Acylcyanide sind infolge der engen Verknüpfung der CO- und CN-Gruppe zu sehr vielfältigen Reaktionen befähigt. Je nach Art des Reaktionspartners und der Reaktionsbedingungen können entweder mit nur einer funktionellen Gruppe oder mit beiden zugleich Umsetzungen durchgeführt werden.

Gegenüber Aminen, Alkoholen und einigen CH-aciden Verbindungen wirken  $\alpha$ -Ketonitrile in alkalischem oder neutralem Medium analog den Acylhalogeniden als Acylierungsmittel. Bei Iminen und Schiffschen Basen dagegen tritt, wie wir an einer

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: A. DORNOW und S. LÜPFERT, Chem. Ber. 89, 2718 [1956].