

photochemische Aktivierung entsteht. Dies ist somit der erste Fall einer intermolekularen Photocycloaddition an eine Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung.

Eingegangen am 23. November 1967 [Z 662]

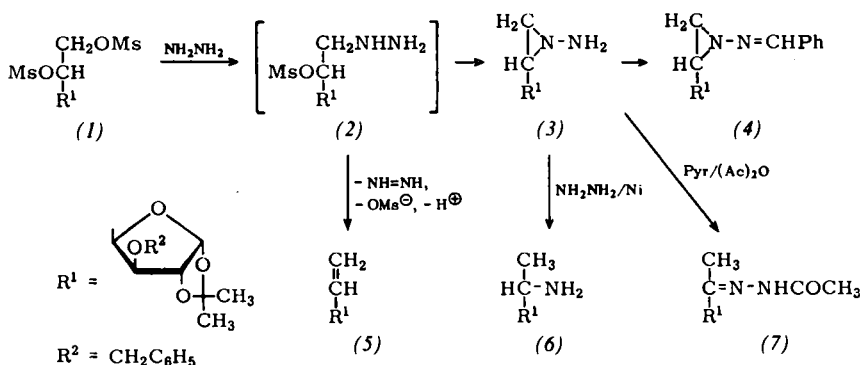
- [1] G. Smolinsky, J. org. Chemistry 27, 3557 (1962).
 [2] L. Horner, A. Christmann u. A. Gross, Chem. Ber. 96, 399 (1963); G. R. Harvey u. K. W. Ratts, J. org. Chemistry 31, 3907 (1966); A. Hassner u. F. W. Fowler, Tetrahedron Letters 1967, 1545.
 [3] Quecksilber-Hochdrucklampe der Fa. Philips vom Typ HPK 125 W.
 [4] Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Gerät in CCl₄ mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.
 [5] S. J. Brois, J. org. Chemistry 27, 3532 (1962).
 [6] W. F. Erman, J. Amer. chem. Soc. 89, 3828 (1967); J. A. Moore, F. J. Marascia, R. W. Medeiros u. R. L. Wineholt, J. org. Chemistry 31, 34 (1966).

Darstellung von *N*-Aminoaziridinen und Umlagerungen zu Hexulose-hydrazonen [1]

Von H. Paulsen und D. Stoye[*]

Terminal-*vicinal*-ständige Di-*O*-mesylgruppen, wie in der 3-*O*-Benzyl-1,2-*O*-isopropyliden-5,6-di-*O*-mesyl-*D*-glucofuranose (1), reagieren beim Erhitzen mit wasserfreiem Hydrazin (4 Std., 70 °C) zum *N*-Aminoaziridin (3), das nach Extrahieren von Nebenprodukten mit Äther durch Ausschütteln mit Chloroform mit 80 % Ausbeute als Sirup ($[\alpha]_D^{20} = -78,3^\circ$; $c = 1,4$ in CHCl₃) erhältlich ist. Mit Carbo-*n*ylverbindungen bildet (3) bei Gegenwart von Spuren von Säuren kristallisierte Hydrazone, so mit Benzaldehyd das Hydrazon (4), Fp = 70–73 °C, $[\alpha]_D^{20} = -103,7^\circ$, $c = 1,0$ in CHCl₃. NMR von (4): $\tau = 7,5$ (H-5), $\tau = 7,89$ (H-6), $\tau = 8,00$ (H-6'), $J_{5,6} = 7,5$, $J_{5,6'} = 5,0$, $J_{6,6'} = 1,0$ Hz. Bei (4) sind keine, bei (3) zwei Protonen austauschbar.

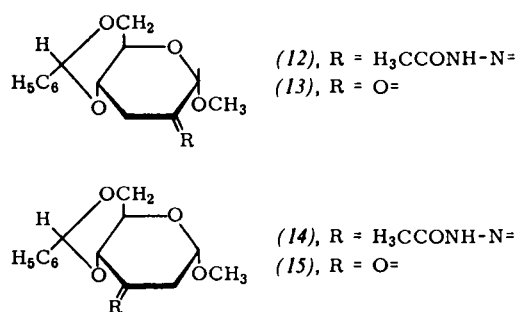
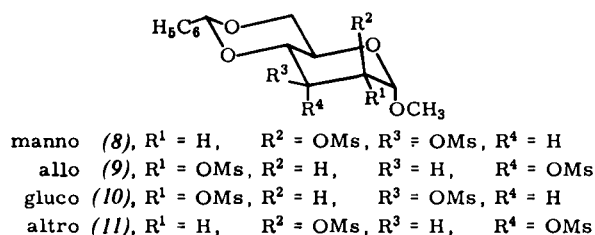
Die Umsetzung zu (3) verläuft über eine nucleophile Substitution an C-6 von (1) zum 6-Desoxy-6-hydrazino-5-*O*-mesylat (2), welches in einer Nachbargruppenreaktion zum *N*-Aminoaziridin (3) weiterreagiert. Als Konkurrenzreaktion tritt zu 16 % eine Grobsche Fragmentierung^[2] von (2) ein, die den ungesättigten Zucker (5)^[3] als olefinisches Fragment liefert. Bei α -*O*-Mesylhexuronsäure-hydraziden ist Fragmentierung die Hauptreaktion und führt zu Zuckerketenen^[4].



Hydrierung von (3) mit Raney-Ni/Hydrazin in Äthanol bei 50 °C liefert unter selektiver Ringöffnung an C-6 den 5-Amino-5,6-didesoxy-Zucker (6) der *L*-ido-Konfiguration. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel; Benzol/Äthanol = 9:1) wird (6) mit 65 % Ausbeute (Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -38,9^\circ$; $c = 1,5$ in CHCl₃) erhalten. Der Weg über die *N*-Aminoaziridine ist somit eine einfache Methode für die Synthese der 5-Amino-5,6-didesoxy-Zucker. Setzt man analog die (1) entsprechende *D*-allo-Verbindung^[5] oder *D*-gulo-Verbindung^[6] mit Hydrazin um, so erhält man über ein *L*-talo- bzw. *L*-manno-

N-Aminoaziridin den (6) entsprechenden 5-Amino-5,6-didesoxy-Zucker in der *L*-talo-Konfiguration (54 % Ausbeute, Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +108,3^\circ$; $c = 1,2$ in CHCl₃; kristallisierte *N*-Acetylverbindung, Fp = 106–107 °C, $[\alpha]_D^{20} = +80,3^\circ$; $c = 0,9$ in CHCl₃) bzw. der *L*-manno-Konfiguration (Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +57,9^\circ$; $c = 1,0$ in CHCl₃; kristallisierte *N*-Acetylverbindung, Fp = 77–81 °C, $[\alpha]_D^{20} = +42,2^\circ$; $c = 0,6$ in CHCl₃). Beim Erwärmen von (3) in Pyridin/Acetanhydrid (100 °C, 48 Std.) tritt eine neuartige Umlagerung zum 6-Desoxy-5-ulose-acethydranon (7) (61,5 % Ausbeute, Fp = 114–118 °C, $[\alpha]_D^{20} = -72,5^\circ$; $c = 1,1$ in CHCl₃) ein. Die Ringöffnung erfolgt wiederum selektiv unter Wasserstoffverschiebung von C-5 zu C-6. Diese Reaktion weist einen einfachen Weg zu 6-Desoxy-5-ulose-Derivaten.

Vicinal-ringständige Di-*O*-mesylgruppen (z.B. am sechsgliedrigen Ring) verhalten sich bei der Reaktion mit Hydrazin abweichend und geben keine bicyclischen *N*-Aminoaziridine. Alle Reaktionsmöglichkeiten wurden an den Methyl-4,6-benzyliden-2,3-di-*O*-mesyl-*D*-hexopyranosiden (8)–(11) überprüft.



Bei Verbindungen mit einem Wasserstoffatom und einer *O*-Mesylgruppe in *trans*-diaxialer Stellung ist beim Erhitzen mit Hydrazin bereits bei 70 °C (4 Std.) eine primäre *trans*-

Eliminierung die beherrschende Reaktion. Bei der *manno*-Verbindung (8) erfolgt Eliminierung der axialen *O*-Mesylgruppe an C-2 zum 2,3-Enol-3-mesylat; dessen Spaltung und Umlagerung gibt eine 3-Keto-Verbindung, die mit Hydrazin zum Hydrazon reagiert, welches als Acetat (14) isoliert wird (85 % Ausbeute, Fp = 132–135 °C, $[\alpha]_D^{20} = +135^\circ$; $c = 0,7$ in CHCl₃). Die *allo*-Verbindung (9) ergibt unter Eliminierung der axialen *O*-Mesylgruppe an C-3 das 2,3-Enol-2-mesylat, dessen weitere Reaktion in entsprechender Weise nach Acetylieren ein 3-Desoxy-2-ulose-acethydranon (12) (55 % Ausbeute, Fp = 212–214 °C, $[\alpha]_D^{20} = -23,8^\circ$; $c = 0,9$ in CHCl₃) liefert.

Die *gluco*- und *altro*-Verbindungen (10) und (11) können keine *trans*-Eliminierung eingehen. Daher kommt hier bei der Reaktion mit Hydrazin bei 140 °C (5 Std.) wieder die nucleophile Substitution zum Zuge. In den primär unter Inversion gebildeten α -Hydrazino-*O*-mesylaten sind Wasserstoffatom und *O*-Mesylgruppe *trans*-ständig, so daß sekundär eine Eliminierung zu Alkenylhydrazinen erfolgt, die nach Acetylieren als umgelagerte Desoxy-ulose-acetylhydrazone isoliert werden können. Die Reaktion von (10) und (11) mit Hydrazin liefert auf diesem Wege ein Gemisch von (12) und (14), in dem (12) überwiegt, da der nucleophile Angriff an C-2 offenbar leichter erfolgt als an C-3. Umhydrazonisierung von (12) und (14) mit Benzaldehyd in schwach saurer Dioxanlösung macht 3-Desoxy-2-ulose-Derivate (13) (53,7 % Ausbeute, $F_p = 112-113^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +93,8^\circ$; $c = 1,2$ in CHCl_3) und 2-Desoxy-3-ulose-Derivate (15) (75 % Ausbeute, $F_p = 172-173^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +129^\circ$; $c = 1,2$ in CHCl_3)^[7] zugänglich.

Eingegangen am 17. November 1967 [Z 669]

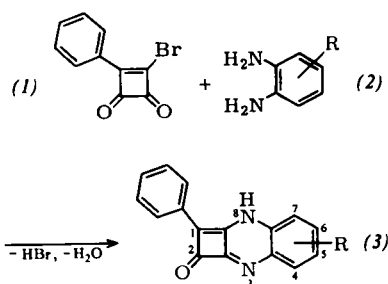
[*] Priv.-Doz. Dr. H. Paulsen und Dipl.-Chem. D. Stoye
Institut für Organische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

- [1] 3. Mitteilung über Hydrazinreaktionen. — 2. Mitteilung: H. Paulsen u. G. Steinert, Chem. Ber. 100, 2467 (1967).
[2] C. A. Grob u. P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967).
[3] J. English u. M. F. Levy, J. Amer. chem. Soc. 78, 2846 (1956).
[4] H. Paulsen u. D. Stoye, Chem. Ber. 99, 908 (1966).
[5] W. Sowa u. G. H. S. Thomas, Canad. J. Chem. 44, 836 (1966).
[6] W. Meyer zu Reckendorf, Angew. Chem. 79, 151 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 177 (1967).
[7] B. Flaherty, W. G. Overend u. N. R. Williams, J. chem. Soc. (London) 1960, 398.

Synthese von Cyclobuta[b]chinoxalinen^[**]

Von W. Ried und W. Kunstmann^[*]

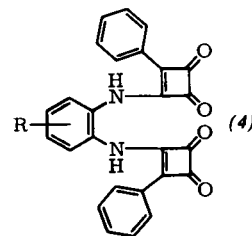
1-Phenyl-2,8-dihydrocyclobuta[b]chinoxalin-2-one (3) entstehen bei der Umsetzung von 1-Brom-2-phenylcyclobut-1-en-3,4-dion (1)^[1] mit *o*-Phenylendiaminen (2).



R	(3), F_p (°C) [a]	Eigenschaften	$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{C=N}$ (cm ⁻¹)
H	246 (CH ₃ OH)	gelbe Nadeln	1760	1670
5-CH ₃	250 (CH ₃ OH)	gelbe Nadeln	1755	1670
6-NO ₂	300 (DMF)	rote Nadeln	1760	1670
6-COOH	255 (Butanon)	gelbes Pulver	1755	1670
6-COOCH ₃	258 (DMF/CH ₃ OH)	orange Nadeln	1770	1670
5-Cl	258 (DMF/CH ₃ OH)	gelbe Nadeln	1755	1670
5-OCH ₃	240 (DMF/CH ₃ OH)	orangerote Nadeln	1760	1680
5-OC ₂ H ₅	234 (DMF/CH ₃ OH)	hellbraune Blättchen	1755	1670
6-SO ₃ Na	> 360 (H ₂ O/CH ₃ OH)	gelbes Pulver	1750	1670
5-CH ₃ , 6-Cl	270 (DMF/CH ₃ OH)	gelbe Nadeln	1755	1660
4 Cl, 6-NO ₂	268 (DMF)	rotbraune Nadeln	1755	1665
5,6-Benzo	273 (DMF)	gelbe Nadeln	1755	1680
8-CH ₃	240 (CH ₃ OH)	gelbe Nadeln	1765	1675

[a] Beim Schmelzpunkt tritt hier und bei den folgenden Verbindungen meist Zersetzung ein.

In keinem Fall werden Isomere gefunden. Die Stellung der Substituenten ist dadurch festgelegt, daß die basischste Aminogruppe von (2) den Reaktionspartner (1) in 1-Stellung angreift. Bei symmetrischen *o*-Diaminen (*o*-Phenylendiamin, 2,3-Naphthylendiamin) findet man dementsprechend ein Nebenprodukt (4), das auf Grund seiner Zusammensetzung aus (1) und (2) im Verhältnis 2:1 hervorgehen muß (Ausbeuten < 5 %).



R	(4), F_p (°C)	Eigenschaften	$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)
H	235 (CH ₃ OH)	hellrote Blättchen	1770, 1730
4,5-Benzo	259 (CH ₃ CN)	hellrote Nadeln	1770, 1730

Bei unsymmetrischen *o*-Diaminen bildet sich ein analoges Nebenprodukt in keinem Fall.

Am Beispiel des 1-Phenyl-2,8-dihydrocyclobuta[b]chinoxalin-2-ons (3), R = H, seien einige Beweise für die Konstitution der neuen Verbindungen aufgeführt: Die Elementaranalyse stimmt exakt. Aus dem Massenspektrum ergibt sich ein Molekulargewicht von 246 (ber.: 246,3).

Die Untersuchung des NMR-Spektrums ist noch nicht abgeschlossen. Es zeigt nur aromatische Protonen. Ungeklärt ist, ob das Signal des N-H-Protons aus technischen Gründen (z.B. geringe Löslichkeit) noch nicht gefunden wurde oder wegen intermolekularer Assoziation nicht zu sehen ist. Auf letzteres deutet das IR-Spektrum hin. Es zeigt einen sehr breiten Topf um 3000 cm⁻¹, für den die NH-Gruppe verantwortlich ist. Bei dem 8-CH₃-Derivat ist er erwartungsgemäß verschwunden. Bei 1760 cm⁻¹ findet man eine sehr starke Carbonylbande, wie sie für vergleichbare Cyclobutenone typisch ist^[1,2]. Die charakteristischen Banden bei 1670 cm⁻¹ und 1610 cm⁻¹ können den Valenzschwingungen der C=N-bzw. der C=C-Doppelbindung des Vierrings zugeordnet werden.

Die Struktur der Nebenprodukte (4) wurde gesichert durch Vergleich mit den 1-Anilino-2-phenylcyclobut-1-en-3,4-dionen, die aus (1) und aromatischen Mono- und *p*-Diaminen unter gleichen Bedingungen entstehen.

Arbeitsvorschrift für die Synthese der Verbindungen (3)

2,4 g (0,01 mol) (1) werden in 50 ml Tetrahydrofuran und 50 ml Eisessig gelöst. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren eine Lösung von 0,01 mol (2) in 20 ml Tetrahydrofuran und 20 ml Eisessig auf einmal hinzugegeben. (Diaminsalze werden in möglichst konzentrierter wäßriger Lösung unter Zusatz der entsprechenden Menge Natriumacetat eingesetzt.) Die Lösung wird sofort tiefrot-schwarz. Nach kurzer Zeit trübt sie sich; ein gelber Niederschlag fällt aus. Es wird noch einige Stunden gerührt; dann wird das Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und wie in der Tabelle angegeben umkristallisiert. Ausbeuten: 20–30 %.

Eingegangen am 7. November 1967 [Z 671]

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. W. Kunstmann
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

[**] Teilweise vorgetragen von W. Ried auf dem Symposium über heterocyclische Verbindungen in Reinhardtsbrunn am 11. Oktober 1967.

[1] E. J. Smutny, M. C. Caserio u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 82, 1793 (1960).

[2] Vgl. z.B.: A. T. Blomquist u. E. A. LaLancette, J. Amer. chem. Soc. 83, 1389 (1961); J. D. Park, S. Cohen u. J. R. Lacher, ibid. 84, 2920 (1962); A. Treibs u. K. Jacob, Liebigs Ann. Chem. 699, 161 (1966); J. Ficini u. C. Barbara, Tetrahedron Letters 1966, 6428; J. D. Park u. W. C. Frank, J. org. Chemistry 32, 1335 (1967).