

isolieren, in denen die Elektronegativität des Imino-N-Atoms durch die Salzbildung genügend erhöht ist.

Erhitzt man 1 mol des aus Hydrazin, Acrylnitril und Schwefelsäure leicht zugänglichen 3-Imino-pyrazolidins- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1) [3] mit 1 mol einer beliebigen Carbonylverbindung  $\text{RR}^1\text{CO}$  bis zur Lösung in Methanol, so kristallisieren beim Erkalten mit ca. 100 % Ausbeute die im allgemeinen farblosen Azomethinimin-Salze (3) aus, die aus Alkoholen umkristallisiert werden können. Wäßrige Lösungen von (3) spalten umgekehrt beim Erwärmen quantitativ  $\text{RR}^1\text{CO}$  ab.

Die katalytische Hydrierung von (3) (Suspension in Methanol, Adams-Pt, 20 °C, Normaldruck) liefert mit 100 % Ausbeute kristalline Salze 1-substituierter 3-Imino-pyrazolidine (2), aus denen (2) mit methanolischer NaOH freigesetzt wird [Ausbeute 92–96 %; identisch mit authentischem (2) [2,4]]. Salze von (2) erhält man auch, wenn man äquimolare Mischungen von (1) und  $\text{RR}^1\text{CO}$  in Wasser oder Methanol-Wasser katalytisch hydriert. Erhitzt man die wäßrigen Lösungen der Salze von (2), z.B. (2)· $\text{H}_2\text{SO}_4$ , noch 3–4 Std., wobei man am besten ein weiteres mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusetzt, so erhält man in Ausbeuten von 80–90 %, bezogen auf (1), die 1-substituierten 3-Pyrazolidone (4), die mit authentischem (4) identisch sind. Die letztgenannten Reaktionen beweisen nicht nur die Stellung von  $\text{CRR}^1$  in (3), sondern sind auch neue, sehr einfache und allgemeine Synthesen für Verbindungen des Typs (2) und (4).

Die NMR-Spektren der Azomethinimin-Salze (3) enthalten ein  $\text{A}_2\text{X}_2$ -System für die Protonen an C-4 und C-5, die NMR-Spektren der Imino-pyrazolidine (2) ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -System für diese Protonen.  $\tau_{\text{H-5}}$  von (3) ist infolge der verminderten Abschirmung durch  $\text{N}^+$  im Vergleich zu  $\tau_{\text{H-5}}$  von (2) nach niedrigerem Feld verschoben (s. Tabelle). Dasselbe beobachtet man bei (5) im Vergleich zu (4). Für (3a) findet man  $\tau_{\text{NH}_2} = 2,05$  bzw.  $\tau_{\text{HSO}_4} = 1,40$ , für (3b) 2,07 bzw. 1,75. Die Stabilisierung der Ladung an N-2 ist in den IR-Spektren der Azomethinimin-Salze (3) erkennbar. Diese enthalten zwischen 1580 und 1690  $\text{cm}^{-1}$  drei intensive Banden, von denen eine, nämlich  $\delta(\text{NH}_2)$ , nach H/D-Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$  verschwindet. Von den beiden übrigen (s. Tabelle) ist  $\nu_3(\text{C}=\text{N})$  infolge Verminderung der  $\text{C}\cdots\text{N}$ -Bindungsordnung im Vergleich zu  $\nu_3(\text{C}=\text{N})$  der Imino-pyrazolidine (2) um ca. 50  $\text{cm}^{-1}$  rotverschoben.

Eingegangen am 19. August 1968 [Z 867]

[\*] Dr. H. Dorn und Dipl.-Chem. A. Otto  
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie  
der Wissenschaften zu Berlin  
DDR-1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] H. Dorn u. A. Otto, Angew. Chem. 80, 196 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 214 (1968); Z. Chem. 8, 217, 273 (1968).

[2] H. Dorn u. A. Otto, Chem. Ber. 101, 3287 (1968).

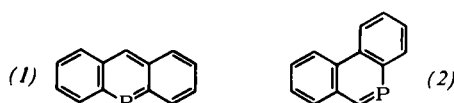
[3] H. Dorn u. A. Zubek, Z. Chem. 5, 457 (1965).

[4] H. Dorn, A. Zubek u. G. Hilgetag, Chem. Ber. 98, 3377 (1965).

## 10-Phenyldibenzo[b,e]phosphorin

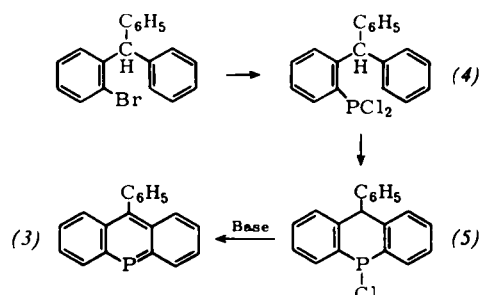
Von P. de Koe und F. Bickelhaupt[\*]

Die tricyclischen heteroaromatischen Phosphorverbindungen (1) [1] und (2) [2] sind instabil, so daß ihr Auftreten in Lösung bisher nur indirekt, vor allem spektroskopisch, nachgewiesen werden konnte. Im Gegensatz hierzu sind die monocyclischen Phosphorinderivate recht stabile, isolierbare Verbindungen [3–5]. Eine der möglichen Ursachen für diesen Unterschied könnte die stabilisierende Wirkung der Substituenten sein, die bei allen bisher beschriebenen monocyclischen Phosphorinen in 2-, 4- und 6-Stellung anwesend sind.



Zur Untersuchung dieses Problems haben wir 10-Phenyldibenzo[b,e]phosphorin (3) dargestellt. (3) ist im Gegensatz zu unsubstituiertem Dibenzo[b,e]phosphorin (1) eine stabile, bei 160 °C/10<sup>-3</sup> Torr sublimierende Verbindung, die mit Sauerstoff aber sehr viel schneller als die monocyclischen Phosphorine [6] reagiert.

Die Synthese von (3) wurde analog zu der von (1) [1] ausgeführt (alle Reaktionen unter Stickstoff): Die Grignardverbindung aus 30 g o-Bromtriphenylmethan in Tetrahydrofuran wurde zu einer auf –80 °C gekühlten Lösung von 17,6 g Bis(diäthylamino)chlorphosphin in Tetrahydrofuran getropft. Danach wurde 16 Std. zum Sieden erhitzt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Cyclohexan extrahiert und der Extrakt mit HCl-Gas gesättigt. Anschließend Destillation im Vakuum lieferte 12,9 g (45 % Ausbeute) o-Benzhydrylphenyl-dichlorphosphin (4) [7],  $K_p = 161^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr,  $F_p = 76,5\text{--}79^\circ\text{C}$ . (4) gab bei zehnstündigem Kochen mit einem geringen Überschuß Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff mit 41 % Ausbeute 5-Chlor-5,10-dihydro-10-phenyldibenzo[b,e]phosphorin (5) [7],  $K_p = 131^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr,  $F_p = 94\text{--}101^\circ\text{C}$ .



Zur HCl-Abspaltung wurden im Hochvakuumssystem 592 mg (5) in 40 ml Dimethylformamid mit 357 mg 1,5-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-5-en versetzt. Nach Stehen über Nacht wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand durch Lösen in Cyclohexan, Kristallisieren aus Toluol und Vakuumsublimation gereinigt. Man erhielt (3) als gelbe Kristalle,  $F_p = 173$  bis 176 °C.

Die Struktur von (3) folgt aus der Elementaranalyse, dem Massenspektrum [8] (Molekülion bei  $m/e = 272$ , 100 %), dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum [in  $\text{CS}_2$  mit Tetramethylsilan als externem Standard: Multipletts bei  $\delta = 7,7\text{--}8,5$  (11 H) und  $8,72\text{--}9,25$  ppm (2 H, vermutlich an C-4 und C-6) sowie aus dem UV-Spektrum (Abb. 1). Dieses gleicht weitgehend dem der unsubstituierten Stammverbindung (1) und zeigt gegen-

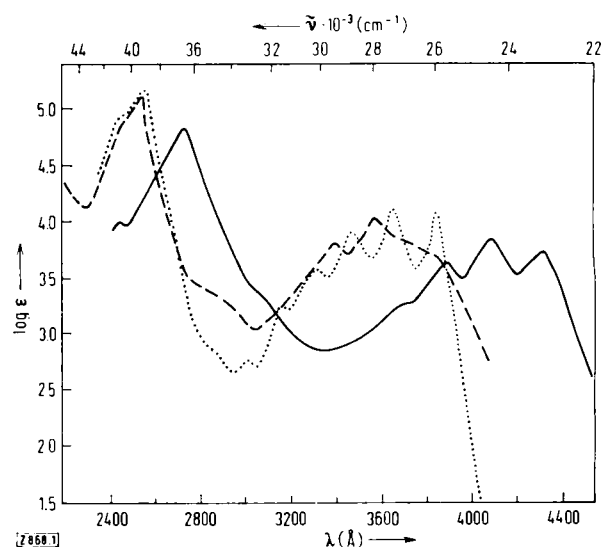


Abb. 1. UV-Spektren von 9-Phenylanthracen (in Äthanol) (....) [9], 9-Phenylacridin (in Äthanol/Wasser, 20:80 v/v) (- - -) [10] und (3) (in Diäthyläther) (—).

über dieser für die langwelligste Absorption [ $\lambda_{\max} = 432 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 7970$ ), in Diäthyläther] eine bathochrome Verschiebung von 6 nm, wie man sie aufgrund der Verhältnisse bei den Kohlenstoff- und Stickstoffanaloga erwarten würde.

Eingegangen am 21. August 1968 [Z 868]

[\*] Drs. P. de Koe und Prof. Dr. F. Bickelhaupt  
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit  
de Lairesestraat 174, Amsterdam-Z (Niederlande)

[1] P. de Koe u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 79, 533 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 567 (1967).

[2] P. de Koe, R. van Veen u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 80, 486 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 465 (1968).

[3] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966); G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 475, 947 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 458, 944 (1967).

[4] K. Dimroth u. W. Mach, Angew. Chem. 80, 489 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 460 (1968).

[5] A. I. Tolmachev u. E. S. Kozlov, Ž. obšč. Chim. 37, 1922 (1967); Chem. Abstr. 68, 105298k (1968).

[6] K. Dimroth, K. Vogel, W. Mach u. U. Schoeler, Angew. Chem. 80, 359 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 371 (1968).

[7] Die Strukturen von (4) und (5) wurden durch Elementaranalyse und NMR-Spektren bestätigt.

[8] Wir danken Prof. Dr. Th. J. de Boer und Drs. N. M. M. Nibbering, Amsterdam, für die Aufnahme des Massenspektrums und die Hilfe bei der Interpretation.

[9] E. Clar u. D. G. Stewart, J. Amer. chem. Soc. 74, 6237 (1952).

[10] V. Zanker in: UV-Atlas organischer Verbindungen. Butterworths, London, und Verlag Chemie, Weinheim 1966, Bd. I, H 8/16.

## Lumiphorboltriacetat — ein käfigartiges Derivat des Diterpens 4 $\alpha$ -Phorbol

Von E. Hecker, E. Härle, H. U. Schairer und P. Jacobi  
sowie W. Hoppe, J. Gassmann, M. Röhl und H. Abel[\*]

Bei der Gewinnung des tetracyclischen Diterpens Phorbol<sup>[1,2]</sup> durch Alkoholyse seiner im Crotonöl vorkommenden Ester<sup>[3]</sup> wird eine Mutterlauge erhalten<sup>[4]</sup>, aus der sich nach Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin neben dem bekannten 12,13,20-Phorbol-triacetat<sup>[4]</sup> ein Triacetat (1a) mit etwas kleinerem  $R_f$ -Wert (0,55 bzw. 0,30, Äther/Petroläther = 10:1) isolieren läßt,  $F_p = 165-166^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max} = 195, 238, 339 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max} = 11800, 6700, 65$  (in Methanol). Das neue Triacetat wird auch erhalten, wenn man 12,13,20-Phorbol-triacetat mit Natriummethanolat in Methanol und danach mit Acetanhydrid/Pyridin behandelt. Durch Methylierung der Ketolhydroxygruppe<sup>[5]</sup> an C-4 des Phorbols wird die Isomerisierung verhindert. Die analytischen und physikalischen Daten der neuen Verbindung zeigen, daß es sich um ein Isomeres des 12,13,20-Phorbol-triacetats handeln muß [(1a), zunächst als Isophorbol-triacetat bezeichnet].

Im Gegensatz zu Isophorbol-triacetat (1a) konnte das freie Isophorbol (1b) bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden. (1b) gibt mit Acetanhydrid/Pyridin — im Gegensatz zu Phorbol<sup>[4]</sup> — auch ein 4,12,13,20-Tetraacetat (1c),  $F_p = 164-167^\circ\text{C}$  und mit Benzoylchlorid/Pyridin ein 4,12,13,20-Tetrabenzoat (1d),  $F_p = 150-154^\circ\text{C}$ . Mit Acetanhydrid/Pyridin läßt sich (1a) zu (1c) nachacetylieren.

Die Bestrahlung von (1a) mit UV-Licht (254 nm) liefert in nahezu quantitativer Ausbeute eine neue Substanz (2a),  $F_p = 130-137^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max} = 194, 297 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max} = 2300, 50$  (in Methanol), die wir als Lumiphorbol-triacetat bezeichnen. Analyse, Massen-, UV-, IR- und insbesondere das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigen, daß es sich um ein 12,13,20-Triacetat handelt und stehen mit der käfigartigen Struktur (2a) im Einklang, in der fünf- und siebengliedriger Ring — anders als im Phorbol — cis-verknüpft (4 $\alpha$ , 10 $\alpha$ ) sein müssen. Isophorbol

(1b) ist demnach ein 4-Epimeres des Phorbols. Wie (1a) läßt sich auch (2a) an C-4 acylieren. Durch Reaktion von (2a) mit *p*-Brombenzoylchlorid/Pyridin kann ein 4-(*p*-Brombenzoat) (2b),  $F_p = 182^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max} = 198, 246 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\max} = 3800, 19600$  (in Methanol) erhalten werden.

Die Röntgenstrukturanalyse des 4-(*p*-Brombenzoats) (2b) führte zur relativen Konfiguration des Moleküls (Abb. 1)

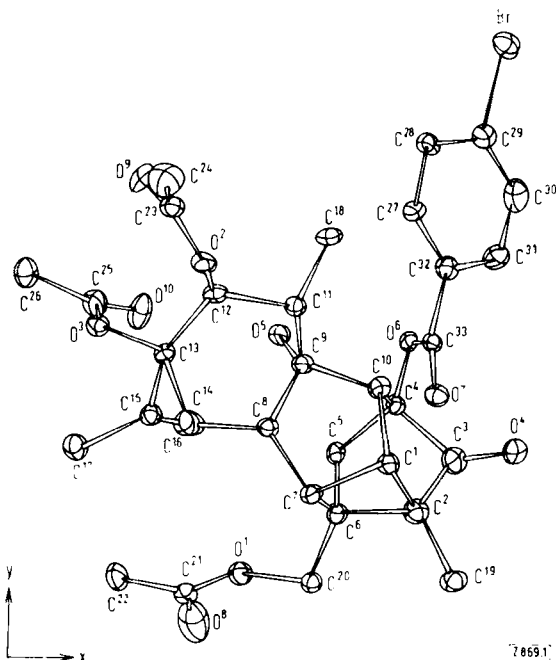
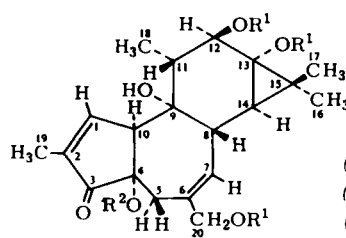


Abb. 1. Projektion der Struktur von 12,13,20-Lumiphorboltriacetat-4-(*p*-brombenzoat) (2b)[\*\*\*].

(Raumgruppe  $P2_1$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 10,20 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,29 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,93 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ 52'$ ). Die vollautomatische Strukturermittlung gelang durch Bestimmung der Lage des Brom-Atoms aus der Pattersonsynthese und weitere Behandlung nach der Phasenverbesserungsmethode. Dabei konnte die Pseudosymmetrie, erzeugt durch die Bromlage, beseitigt werden[\*\*\*\*].

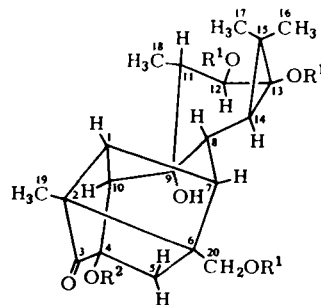


(1a), R<sup>1</sup> = COCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H

(1b), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

(1c), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = COCH<sub>3</sub>

(1d), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



(2a), R<sup>1</sup> = COCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H

(2b), R<sup>1</sup> = COCH<sub>3</sub>,

R<sup>2</sup> = *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO

(2c), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

Damit ist die Struktur (2a) des Lumiphorbol-triacetats bestätigt und Isophorbol (1b) als 4 $\alpha$ -Phorbol (4 $\alpha$ ,9,12 $\beta$ ,13,20-Pentahydroxy-1,6-tigliadien-3-on) erkannt. Dementsprechend ist Lumiphorbol (2c) ein 4 $\alpha$ ,9,12 $\beta$ ,13,20-Pentahydroxy-