

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- H_2SO_4 (1)^[3] mit 1 mol einer beliebigen Carbonylverbindung $\text{RR}'\text{CO}$ 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 $\text{RR}'\text{CO}$ 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 $\text{RR}'\text{CO}$ in Wasser oder Methanol-Wasser katalytisch hydriert. Erhitzt man die wäßrigen Lösungen der Salze von (2), z.B. (2)- H_2SO_4 , noch 3–4 Std., wobei man am besten ein weiteres mol H_2SO_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 CRR' 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 A_2X_2 -System für die Protonen an C-4 und C-5, die NMR-Spektren der Imino-pyrazolidine (2) ein AA'BB'-System für diese Protonen. $\tau_{\text{H}-5}$ von (3) ist infolge der verminderten Abschirmung durch 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 cm^{-1} drei intensive Banden, von denen eine, nämlich $\delta(\text{NH}_2)$, nach H/D-Austausch mit D_2O 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 cm^{-1} rotverschoben.

Eintritt 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).

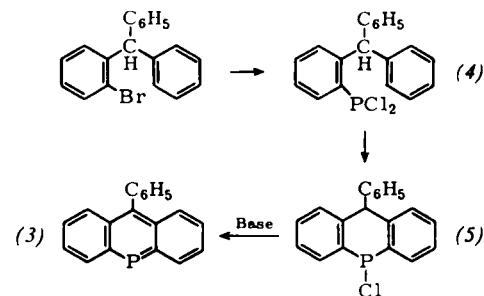
[2] H. Dorn u. A. Otto, Chem. Ber. 101, 3287 (1968).

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

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

Zur Untersuchung dieses Problems haben wir 10-Phenyl-dibenzo[b,e]phosphorin (3) dargestellt. (3) ist im Gegensatz zu unsubstituiertem Dibenzo[b,e]phosphorin (1) eine stabile, bei 160 °C/10⁻³ 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. Anschließende Destillation im Vakuum lieferte 12,9 g (45 % Ausbeute) *o*-Benzhydrylphenyl-dichlorphosphin (4)^[7], $K_p = 161$ °C/10⁻³ Torr, $F_p = 76,5$ –79 °C. (4) gab bei zehnständigem Kochen mit einem geringen Überschuß Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff mit 41 % Ausbeute 5-Chlor-5,10-dihydro-10-phenyldibenzo[b,e]phosphorin (5)^[7], $K_p = 131$ °C/10⁻³ Torr, $F_p = 94$ –101 °C.



Zur HCl-Abspaltung wurden im Hochvakuumsystem 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 ¹H-NMR-Spektrum [in CS₂ mit Tetramethylsilan als externem Standard: Multiplets bei $\delta = 7,7$ –8,5 (11 H) und 8,72–9,25 ppm (2 H, vermutlich an C-4 und C-6) sowie aus dem UV-Spektrum (Abb. 1). Dieses gleicht weitgehend dem unsubstituierten Stammverbindung (1) und zeigt gegen-

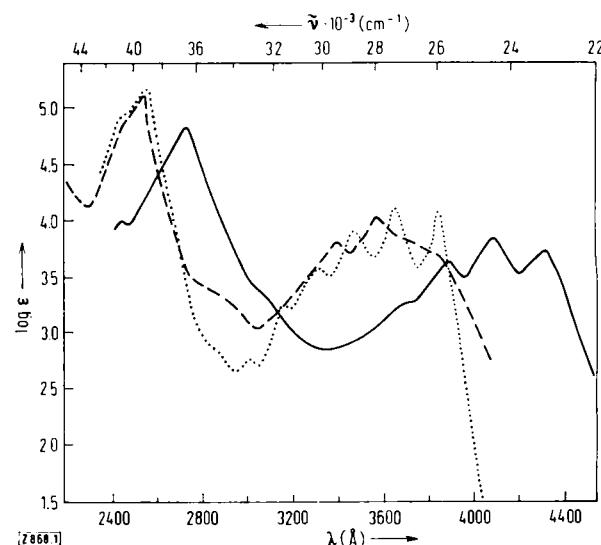
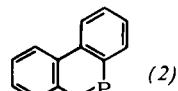
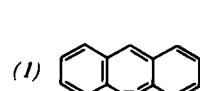


Abb. 1. UV-Spektren von 9-Phenylanthracen (in Äthanol) (—) [9], 9-Phenylacridin (in Äthanol/Wasser, 20:80 v/v) (---) [10] und (3) (in Diäthyläther) (· · ·).

10-Phenyl-dibenzo[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.



über dieser für die langwelligste Absorption [$\lambda_{\max} = 432$ 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 Laairessestraat 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 α -Phorbol

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

Bei der Gewinnung des tetracyclischen Diterpens Phorbol^{[1,2] (****)} durch Alkoholyse seiner im Crotonöl vorkommenden Ester^[3] wird eine Mutterlauge erhalten^[4], aus der sich nach Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin neben dem bekannten 12,13,20-Phorbol-triacetat^[4] ein Triacetat (1a) mit etwas kleinerem R_f -Wert (0,55 bzw. 0,30, Äther/Petroläther = 10:1) isolieren lässt, $F_p = 165-166$ °C, $\lambda_{\max} = 195, 238, 339$ 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 dann mit Acetanhydrid/Pyridin behandelt. Durch Methylierung der Ketolhydroxygruppe^[5] 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^[4] — auch ein 4,12,13,20-Tetraacetat (1c), $F_p = 164-167$ °C und mit Benzoylchlorid/Pyridin ein 4,12,13,20-Tetrabenzozat (1d), $F_p = 150-154$ °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), $F_p = 130-137$ °C, $\lambda_{\max} = 194, 297$ nm, $\epsilon_{\max} = 2300, 50$ (in Methanol), die wir als Lumiphorbol-triacetat bezeichnen. Analyse, Massen-, UV-, IR- und insbesondere das ^1H -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 (4α , 10α) 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), $F_p = 182$ °C, $\lambda_{\max} = 198, 246$ nm, $\epsilon_{\max} = 3800, 19600$ (in Methanol) erhalten werden.

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

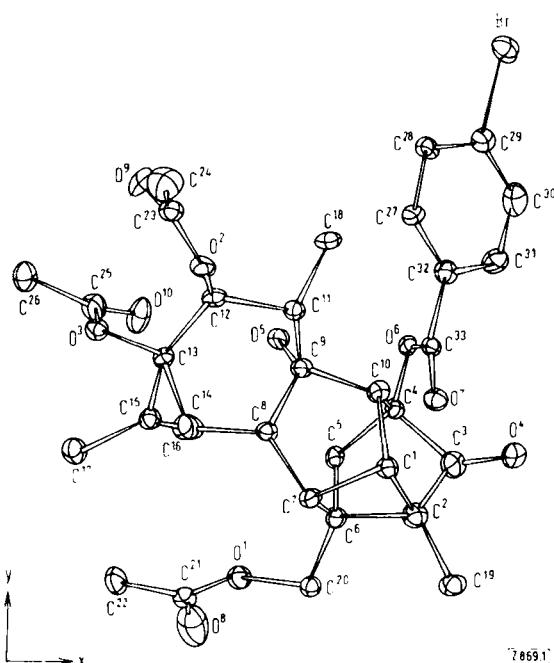
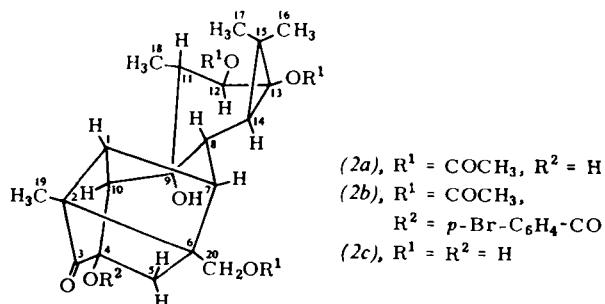
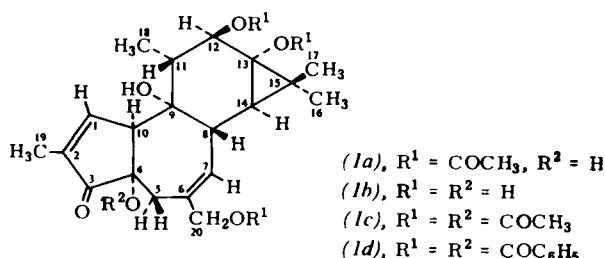


Abb. 1. Projektion der Struktur von 12,13,20-Lumiphorboltriacetat-4-(*p*-brombenzoat) (2b) [****].

(Raumgruppe P2₁, Z = 2, a = 10,20 Å, b = 20,29 Å, c = 7,93 Å, $\beta = 90^\circ 52'$). 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 [****].



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