

<sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektroskopie ermöglichen keine eindeutige Unterscheidung zwischen den potentiellen Strukturisomeren von **3**. Die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse an **3**, R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, bestätigte den Strukturvorschlag.

Die Bilanz der Reaktion von 1 mit Hydrazin zeigt, daß bei der Bildung von 3 ein Reduktionsschritt beteiligt ist; pro mol 1 wird im Verlaufe der Reaktion 1/2 mol Stickstoff freigesetzt. Ob intermediär 2 entsteht, ist noch nicht geklärt.

## *Arbeitsvorschrift*

2 mL Hydrazinhydrat, 15 mL Ethanol und 2.78 g (10 mmol) 1,  $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , werden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man verdünnt mit Wasser, extrahiert mit Essigester, trocknet die organische Phase und engt sie ein. Es verbleibt ein Öl, das aus Isopropylalkohol kristallisiert und anschließend in das Hydrochlorid umgewandelt wird; Ausbeute 1.9 g (63%) 3 · HCl,  $R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $F_p = 213\text{--}215^\circ\text{C}$ . – Analog wird 3,  $R = \text{CH}_3$ , als Dioxalat in 55% Ausbeute erhalten;  $F_p = 187^\circ\text{C}$ .

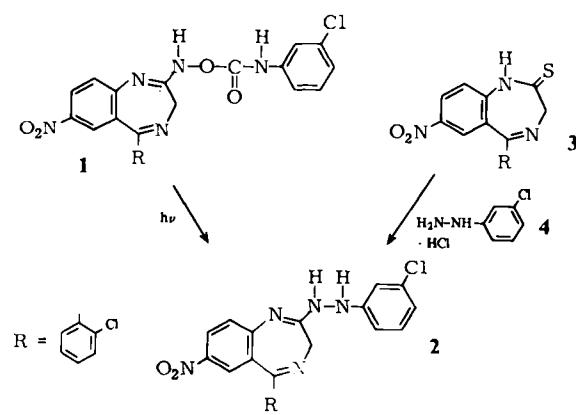
Eingegangen am 16. März 1982 [Z 139]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982*, 1265-1272

[1] A. N. Kost, I. I. Grandberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* 6 (1966) 358.

## Lichtinduzierte Decarboxylierung von Carbamoyloxyamino-Verbindungen

Von *Gregory M. Shutske* und *Manfred Förstch\**  
*Professor Klaus Weissermel* zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Suche nach neuen angstlösenden Verbindungen fanden wir Carbamoyloxyamino-1,4-benzodiazepine mit interessantem Wirkprofil<sup>[1]</sup>, die sich aber teilweise im Licht langsam zersetzen. So ist z. B. beim Nitroderivat 1 in fester Form im Sonnenlicht eine leichte und mit der Belichtungszeit zunehmende Orangefärbung zu beobachten.



Im Dünnschichtchromatogramm des Gemisches war eine neue Verbindung nachweisbar. Das MS-Spektrum ( $m/z$  239 ( $M^+$ )) ließ eine lichtinduzierte  $\text{CO}_2$ -Abspaltung vermuten. Der Beweis, daß es sich beim Zersetzungspraktikum um **2** handelt, gelang durch Synthese von **2** aus dem bekannten Thion **3<sup>[2]</sup>** und 3-Chlorphenylhydraziniumchlorid **4**.

[\*] Dr. M. Försch  
Hoechst Aktiengesellschaft  
D-6230 Frankfurt am Main 80  
  
Dr. G. M. Shutske  
Hoechst-Roussel Pharmaceuticals

Lichtinduzierte Decarboxylierungen von Carbamoyloxyamino-Verbindungen waren bisher nicht bekannt. Die thermische Decarboxylierung von in situ gebildeten 2-Ethoxycarbonyloxyamino-1,4-benzodiazepinen zu 2-Amino-3-ethoxy-1,4-benzodiazepinen wurde kürzlich beschrieben<sup>[3]</sup>.

### *Arbeitsvorschrift*

**2**: 3.3 g (10 mmol) **3**<sup>[2]</sup> in 20 mL Dimethylformamid werden bei 50°C mit 1.8 g (10 mmol) **4** und 2.0 g (24 mmol) NaHCO<sub>3</sub> versetzt. Nach 1 h Rühren bei 50°C und nach DC-Kontrolle wird das Öl mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Wasser extrahiert; die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeengt. Nach säulen-chromatographischer Reinigung (Silicagel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH (9:1)) erhält man 0.5 g analysenreines **2**, orangefarbene Nadeln, Zersp. = 159–160°C (Isopropylalkohol)<sup>[4]</sup>.

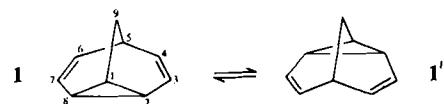
Eingegangen am 16. März 1982 [Z 138]

- [1] M. Först, H. Gerhards, Dtsch. Pat.-Anm. 3021107 (1980), Hoechst.  
 [2] J. B. Hester, A. D. Rudzik, B. V. Kamdar, *J. Med. Chem.* 14 (1971) 1078.  
 [3] H. G. Schecker, G. Zinner, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 313 (1980) 926.  
 [4]  $R_f = 0.69$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$  (9 : 1));  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 4.5$  (s, 2 H), 6.6–8.4 (m, 11 H), 8.9 (s, NH), 9.7 (s, NH); IR (KBr): 1575, 1595, 1615  $\text{cm}^{-1}$ ; UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.30$ ), 373 (3.98).

## Einfache Synthese von Di- und Trihalogenbarbaralanen

Von *Charles W. Jefford\**, *Jean-Claude Rossier* und  
*Jacques A. Zuber*

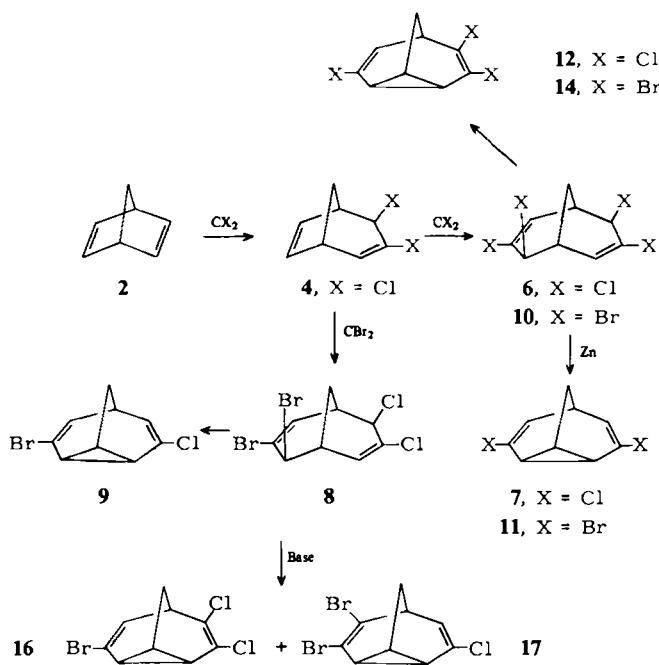
Fluktuiierende Moleküle wie Barbaralan **1** ≠ **1'** sind meist nicht leicht zugänglich<sup>[3]</sup>. Wir fanden eine einfache Synthese für Di- und Trihalogenbarbaralane (**7**, **9**, **11** bzw. **12**, **14**, **16**, **17**) aus Norbornadien **2**.



Dichlorcarben im Überschuß, erzeugt nach der Phasen-transfer-Methode<sup>[4]</sup>, reagiert mit **2** unter doppelter Addition zu einer Mischung, aus der sich **6** leicht abtrennen läßt. **6** kann auch schrittweise über **4** erhalten werden. Abspaltung der *exo*-Cl-Atome von **6** mit Zinkstaub in siedendem Aceton ergibt 3,7-Dichlorbarbaralan **7**: analog ist **9** durch Addition von Dibromcarben<sup>[7]</sup> an **4** über **8** zu erhalten. Doppelte Addition von Dibromcarben an **2** führt neben anderen Produkten zum erwarteten Tetrabromderivat **10**, das (analog **6**→**7**) in **11** umgewandelt werden kann. Nach den NMR-Spektren sind die drei 3,7-Dihalogenbarbaralane **7**, **9** und **11** bei Raumtemperatur fluktuiierende Moleküle wie die Stammverbindung **1** [Beispiel 7: 100.1 MHz-<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.14$  (t, 2 H-9), 2.54 (H-1,5), 4.16 (H-2,4,6,8)].

Die Trihalogenderivate können ebenfalls aus **2** über **6**, **8** und **10** gewonnen werden; Enthalogenierung mit Basen ergibt **12**, **14** bzw. eine Mischung aus **16** und **17**. Anders als **7**, **9** und **11** fluktuierten die vier 3,4,7-Trihalogenverbindungen bei Raumtemperatur entweder nicht, oder die

[\*] Prof. Dr. C. W. Jefford, J.-C. Rossier, J. A. Zuber  
Département de Chimie Organique, Université de Genève  
30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)



angegebene Struktur überwiegt bei weitem. [Beispiel 12:  $\delta = 1.26$  (H-9m (weist in Richtung C-7)), 1.48 (H-9d), 2.22 (H-1), 2.45 (H-8), 2.61 (H-2), 3.13 (H-5), 5.95 (H-6)]. – Auf diesem Weg könnten homoaromatische Barbaralane<sup>[9]</sup> zugänglich sein.

Eingegangen am 24. August 1981,  
in veränderter Fassung am 17. Mai 1982 [Z 129]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1186–1192

- [3] H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 93; J. M. Mellor, B. S. Pons, J. H. A. Stibbard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 759, 761; D. Bosse, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1978, 965; H. Olsen, *Acta Chem. Scand.* B31 (1977) 635; J. F. M. Oth, H. Kwee, U. Prange, G. Schroeder, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1565; A. Busch, H. M. R. Hoffmann, *ibid.* 1976, 2379; A. G. Anastassiou, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 453; V. Heil, B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. J. Thompson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 270; H. Tsuruta, K. Kurabayashi, T. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 2822; J. C. Barborak, S. Charik, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5275; H. Musso, H. Klusacek, *Chem. Ber.* 103 (1970) 3066, 3076; H. Musso, U. Biethan, *ibid.* 100 (1967) 119.
- [4] M. Mąkosza, M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4659; G. C. Joshi, N. Singh, L. M. Pande, *ibid.* 1972, 1461.
- [7] W. R. Moore, W. R. Moser, J. E. LaPrade, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 2200.
- [9] H. Kessler, W. Ott, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5014; R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *ibid.* 93 (1971) 6941; M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *ibid.* 93 (1971) 7201; M. J. S. Dewar, Z. Nahlovská, B. D. Nahovsky, *Chem. Commun.* 1971, 1377.

## 2-Cyan-3-ethoxy-acrylamide – selektiv reagierende Synthone zum Aufbau von Heterocyclen

Von Klaus-Dieter Kampe\*

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

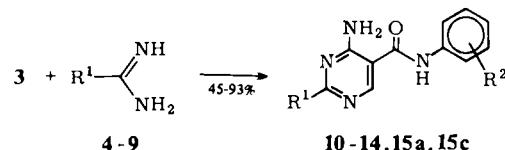
3-Alkoxy-2-acyl-acrylsäure-Derivate 1 sind als verkappte Triacylmethane im Gegensatz zu den durch Nucleophile leicht spaltbaren Triacylmethanen nützliche Synthesebausteine. Wir untersuchten die Reaktion von 2-Cyan-3-ethoxy-acrylamiden 3 ( $E > Z$ -Mischungen oder reine  $E$ -

Isomere<sup>[2]</sup>) mit Bis-Nucleophilen im Hinblick auf ihre Selektivität.

Die Amide 3 bilden mit Amidinen 4, 5 und Guanidinen 6–9 in Glyme-/i-PrOH bei 82 °C 4-Amino-5-pyrimidin-carbonsäureamide 10–15. Die Amidgruppe bleibt bei der Kondensation erhalten.

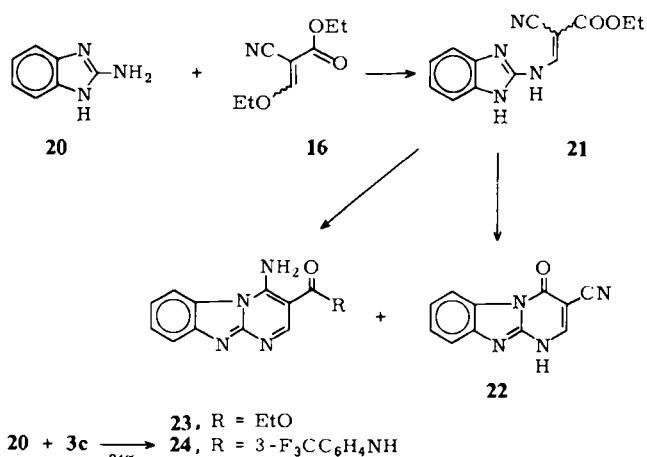
	R
a	H
b	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
c	3-F <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
d	2-Cl, 4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( $E > Z$ )

1                    3

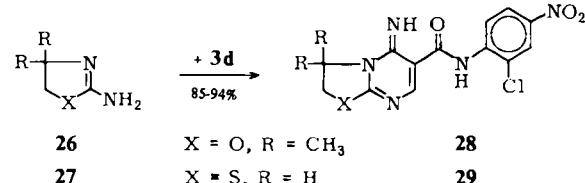


	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	
R <sup>1</sup>	H	Ph	H <sub>2</sub> N			
R <sup>2</sup>	4-Cl	3-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	a, H statt C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> R <sup>2</sup> c, 3-CF <sub>3</sub>

Anders als die Amide 3 setzt sich der  $E,Z$ -Ester 16 nicht selektiv an der Enoletherfunktion und einer der beiden Acylgruppen mit Amidinen um. Bekannt ist die Entstehung von 22 und 23 (2.5 : 1) aus 16 und 20<sup>[3]</sup>. Wir erhielten aus 16 und 20 in Glyme bei 75 °C, d. h. unter Bedingungen, unter denen 20 mit 3c einheitlich 24 bildet, annähernd gleiche Anteile von 21, 22 und 23.



Auch mit 2-Amino-2-azolinien wie 26 und 27 setzen sich die Amide (Beispiel 3d) einheitlich um, und zwar zu 28 bzw. 29.



[\*] Dr. K.-D. Kampe  
Hoechst Aktiengesellschaft  
D-6230 Frankfurt am Main 80