

¹H-NMR- und Massenspektroskopie ermöglichten keine eindeutige Unterscheidung zwischen den potentiellen Strukturisomeren von 3. Die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse an 3, R = CH₂C₆H₅, 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 = CH₂C₆H₅, 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 = CH₂C₆H₅, Fp = 213–215 °C. – Analog wird 3, R = CH₃, als Dioxalat in 55% Ausbeute erhalten; Fp = 187 °C.

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 139]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1265–1272

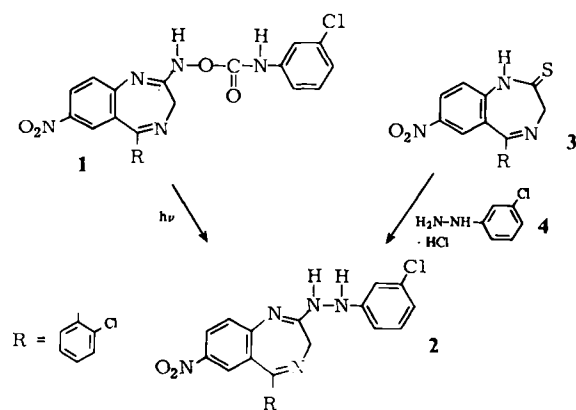
[1] A. N. Kost, I. I. Grandberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* 6 (1966) 358.

Lichtinduzierte Decarboxylierung von Carbamoyloxyamino-Verbindungen

Von Gregory M. Shutske und Manfred Förstch*

Professor Klaus Weissmehl zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Suche nach neuen angstlösenden Verbindungen fanden wir Carbamoyloxyamino-1,4-benzodiazepine mit interessantem Wirkprofil^[1], 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 CO₂-Abspaltung vermuten. Der Beweis, daß es sich beim Zersetzungsprodukt um 2 handelt, gelang durch Synthese von 2 aus dem bekannten Thion 3^[2] und 3-Chlorphenylhydraziniumchlorid 4.

[*] Dr. M. Förstch
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

Dr. G. M. Shutske
Hoechst-Roussel Pharmaceuticals Inc., Somerville NJ (USA)

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^[3].

Arbeitsvorschrift

2: 3.3 g (10 mmol) 3^[2] in 20 mL Dimethylformamid werden bei 50 °C mit 1.8 g (10 mmol) 4 und 2.0 g (24 mmol) NaHCO₃ versetzt. Nach 1 h Rühren bei 50 °C und nach DC-Kontrolle wird das Öl mit CH₂Cl₂/Wasser extrahiert; die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel; CH₂Cl₂/EtOH (9:1)) erhält man 0.5 g analysenreines 2, orangefarbene Nadeln, Zersp. = 159–160 °C (Isopropylalkohol)^[4].

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 138]

[1] M. Förstch, H. Gerhards, *Dtsch. Pat.-Anm.* 3021 107 (1980), Hoechst.

[2] J. B. Hester, A. D. Rudzik, B. V. Kamdar, *J. Med. Chem.* 14 (1971) 1078.

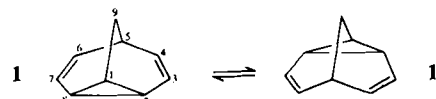
[3] H. G. Schecker, G. Zinner, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 313 (1980) 926.

[4] *R_f* = 0.69 (CH₂Cl₂/EtOH (9:1)); ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.5 (s, 2H), 6.6–8.4 (m, 11H), 8.9 (s, NH), 9.7 (s, NH); IR (KBr): 1575, 1595, 1615 cm⁻¹; UV (CH₃OH): λ_{max} = 275 nm (lg ε = 4.30), 373 (3.98).

Einfache Synthese von Di- und Trihalogenbarbaralenen

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

Fluktuierende Moleküle wie Barbaralan 1 ⇌ 1' sind meist nicht leicht zugänglich^[1]. 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 Phasentransfer-Methode^[4], 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^[7] 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 fluktuierende Moleküle wie die Stammverbindung 1 [Beispiel 7: 100.1 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.14 (t, 2H-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; Enthaloogenierung mit Basen ergibt 12, 14 bzw. eine Mischung aus 16 und 17. Anders als 7, 9 und 11 fluktuieren 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)