

WOLFGANG KIRMSE

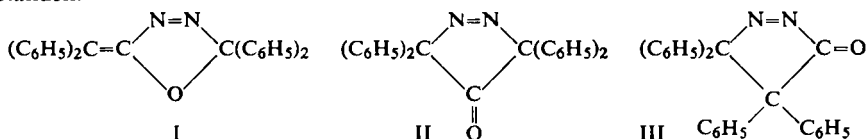
Lichtreaktionen eines Oxdiazolins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 8. Juli 1960)

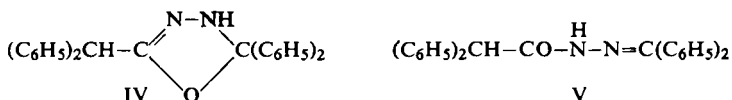
Für das Umsetzungsprodukt von Diphenylketen mit Diphenyldiazomethan konnte die Konstitution I gesichert werden. Es zerfällt bei UV-Bestrahlung in hydroxylfreien Lösungsmitteln rückläufig in Keten und Diazoverbindung. In Gegenwart von Carbonsäuren oder Alkoholen findet eine Photoaddition statt, die zu Benzilsäurederivaten, z. B. VIII, führt.

Aus Diphenylketen und Diphenyldiazomethan erhielt STAUDINGER¹⁾ eine gelbe Verbindung $C_{27}H_{20}N_2O$, für welche er die Formeln I—III diskutierte und mit der er Zersetzungsversuche durchführte, bei denen aber keine definierten Verbindungen entstanden.

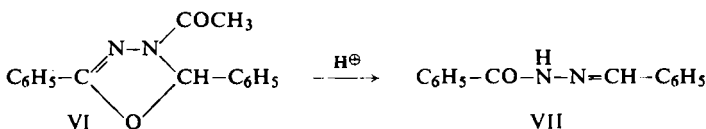


Die Konstitution I (2,2-Diphenyl-5-diphenylmethylene-1,3,4-oxdiazolin) konnte nun durch folgende Versuche gesichert werden:

Das Fehlen einer Carbonylbande im IR-Spektrum macht II und III unwahrscheinlich. Bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Die nahezu quantitativ gebildete farblose Verbindung $C_{27}H_{22}N_2O$ ließ sich durch saure Hydrolyse in Diphenylelessigsäure-hydrazid und Benzophenon spalten. Für sie kommt daher die Konstitution IV oder V in Frage:



Für V spricht die Anwesenheit einer Carbonylbande im IR-Spektrum sowie vor allem die Synthese aus Diphenylelessigsäurechlorid und Benzophenon-hydrazon. IV könnte ein Zwischenprodukt der Hydrierung sein und spontane Ringöffnung erfahren. Oxdiazoline dieses Typs sind anscheinend nur mit einem Substituenten am Ringstickstoff beständig: STOLLÉ²⁾ erhielt bei schonender Hydrolyse von VI Benzaldehyd-benzoylhydrazon (VII).



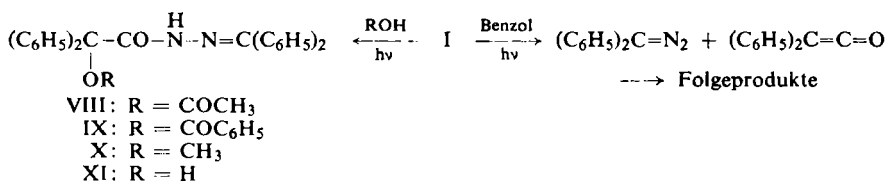
¹⁾ H. STAUDINGER, E. ANTHERS und F. PFENNIGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1928 [1916]; H. STAUDINGER und TH. REBER, Helv. chim. Acta 4, 3 [1921].

²⁾ R. STOLLÉ und E. MÜNCH, J. prakt. Chem. [2] 70, 393 [1904].

Bei Bestrahlung von I mit UV-Licht in Benzol trat eine vorübergehende Rotfärbung auf, deren Absorptionsmaximum (527m μ) dem des Diphenyldiazomethans entspricht. Aus einer Belichtung unter Zusatz von Diphenylmethan wurde Tetraphenyläthan isoliert, das aus Diphenyldiazomethan unter gleichen Bedingungen in guter Ausbeute entsteht³⁾. Als Folgeprodukt der anderen Molekülhälfte fand man (nach Behandeln mit Wasser) Diphenylelessigsäure. Die Stickstoffentwicklung war fast quantitativ. Somit besteht kein Zweifel, daß I in geeigneten Solvenzien durch Licht primär in Diphenyldiazomethan und Diphenylketen gespalten wird, in Umkehrung der Bildungsreaktion.

Ganz andere Ergebnisse wurden in Gegenwart von Carbonsäuren erhalten. Die Lösungen von I in Benzol/Eisessig etc. sind im Dunkeln wochenlang beständig, im Licht dagegen erfolgt rasche Entfärbung *ohne* Gasentwicklung. In guter Ausbeute ließen sich Verbindungen isolieren, die durch Addition von 1 Mol. Carbonsäure an 1 Mol. I entstanden sind. Ihre Konstitution im Sinne der Formeln VIII–XI ergab sich durch folgende Versuche:

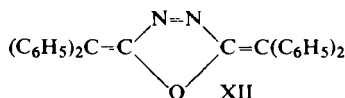
VIII und IX verloren bei alkalischer Hydrolyse den Acylrest und gingen in die gleiche Verbindung XI über, die durch Säuren weiter in Benzilsäure-hydrazid und Benzophenon zerlegt wurde. VIII und IX zeigen im IR-Spektrum zwei Carbonylbanden ($-\text{CO}-\text{O}-$ und $-\text{CO}-\text{NH}-$), weshalb die offenkettige Struktur (in Analogie zum Ergebnis der Hydrierung) vorgeschlagen wird.



Eine entsprechende Photoaddition findet auch in Benzol/Methanol (1:1) statt und führt zu X (mit einer Carbonylbande im IR-Spektrum). Jedoch tritt hier schon der Zerfall in Diphenylketen und Diphenyldiazomethan als Nebenreaktion auf: 20% d. Th. an Stickstoff wurden freigesetzt. In Tetrahydrofuran/Wasser (4:1) überwiegt der Zerfall (60% N_2), das Additionsprodukt (XI) wurde nicht isoliert, jedoch seine Bildung an Hand der Hydrolyseprodukte nachgewiesen.

Verglichen mit der Anlagerung an Diphenylketen, erfolgt die Photoaddition der Hydroxylverbindungen an das Oxdiazolin I in entgegengesetztem Sinne. Es ist daher kein Weg denkbar, auf dem die Verbindungen VIII–XI *nach* einer primären Spaltung in Diphenylketen und Diphenyldiazomethan entstehen könnten. Das angeregte Oxdiazolin-Molekül muß unmittelbar mit dem Addenden in Wechselwirkung treten.

Das Oxdiazolin XII — seine Konstitution liegt durch die Synthese⁴⁾ eindeutig fest — zeigte weder die Zerfalls- noch die Additionsreaktionen von I; es ist unter Stickstoff lichtbeständig.



³⁾ W. KIRMSE, L. HORNER und H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. **614**, 19 [1958].

⁴⁾ R. STOLLÉ und J. LAUX, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1132 [1911].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Hydrierung von I: 1.95 g I (5 mMol) nahmen mit Raney-Nickel in Essigester 125 ccm Wasserstoff auf (22°, 745 Torr). Das Filtrat vom Katalysator wurde i. Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand in wenig heißem Äthanol aufgenommen. Beim Erkalten kristallisierte eine farbl. Substanz (V) vom Schmp. 150°; Ausb. nahezu quantitativ. Nach zweimaligem Umkrist. aus Äthanol Schmp. 152–153°.

$C_{27}H_{22}N_2O$ (390.5) Ber. C 83.05 H 5.68 N 7.18 Gef. C 82.59 H 5.93 N 7.38

Hydrolyse von V: 1.37 g V wurden mit 12 ccm Methanol und 3 ccm konz. Salzsäure 5 Min. gekocht, dann wurde etwa die Hälfte des Methanols verdampft, mit dem fünffachen Vol. Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Ätherlösung gab nach Trocknen und Abdunsten 0.60 g (94%) *Benzophenon*, Schmp. 46–48° (Mischprobe). Die saure Lösung wurde auf dem Wasserbad unter schwachem Vakuum eingeeengt, bis Kristallisation begann. Nach dem Abkühlen wurden 0.84 g (92%) *Diphenylelessigsäure-hydrazid-hydrochlorid* abgesaugt. Durch Lösen in Wasser und Versetzen mit Natriumhydrogencarbonat wurde das freie Hydrazid abgeschieden; Schmp. nach Umkrist. aus Wasser 135° (Mischprobe).

Synthese von V: Die Lösungen von 2.30 g *Diphenylelessigsäurechlorid* und 2.0 g *Benzophenonhydrazon* in je 5 ccm Pyridin wurden vereinigt, 5 Min. auf 50° gehalten und das Reaktionsprodukt durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser abgeschieden (1.8 g). Nach Umkrist. aus Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. 152°.

Belichtung von I mit Diphenylmethan: 1.95 g I (5 mMol) wurden in 80 ccm Benzol + 20 ccm *Diphenylmethan* gelöst und mit einer Tauchlampe S 81 unter Stickstoff bestrahlt. Nach 10 Min. war die gelbe Lösung orangerot geworden; eine Probe wurde zur Messung des Absorptionsmaximums entnommen. Nach 4 Stdn. kam die Stickstoffentwicklung (116 ccm) zum Stillstand. Die Lösung wurde mit 2 n NaOH ausgeschüttelt; Ansäuern und Ausäthern der Auszüge gab *Diphenylelessigsäure* (etwa 20% d. Th.) (Mischprobe). Nach Trocknen der Benzolösung wurden Benzol und Diphenylmethan i. Vak. möglichst weitgehend entfernt und der Rückstand mit Methanol versetzt. Dabei schied sich eine halb feste Substanz aus, die durch Umkristallisieren aus Äthanol und Eisessig *Tetraphenyläthan* (etwa 30% d. Th.) ergab (Mischprobe). Die geringen Ausbeuten weisen auf einen komplexen Verlauf der Photolyse hin.

Belichtung von I mit Essigsäure: Die Lösung von 1.95 g I in 50 ccm Benzol + 50 ccm Eisessig wurde wie oben belichtet. Eine anfängliche geringe Gasentwicklung (5% d. Th.) kam bald zum Stillstand, und nach 1 Stde. war die Lösung völlig entfärbt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Aufnehmen in wenig heißem Methanol kristallisierten 1.45 g (65% d. Th.) VIII, nach Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 156° (Zers.).

$C_{29}H_{24}N_2O_4$ (448.5) Ber. C 77.66 H 5.39 N 6.25 Gef. C 77.94 H 5.35 N 6.82

Hydrolyse von VIII: 0.263 g VIII wurden mit 10 ccm Methanol und 2 ccm 2 n NaOH 5 Min. zum Sieden erhitzt, es wurde etwa die Hälfte des Methanols abgedampft und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten kristallisierten 0.230 g (97% d. Th.) XI aus, die nach zweimaligem Umkrist. aus Methanol bei 184–185° schmolzen. Diese Verbindung enthielt auch nach anhaltendem Trocknen 1 Mol. Wasser.

$C_{27}H_{24}N_2O_3$ (424.5) Ber. C 76.39 H 5.70 N 6.60 Gef. C 76.40 H 5.89 N 6.37

XI wurde 10 Min. mit konz. Salzsäure gekocht, mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterblieb *Benzophenon* (90% d. Th.) (Mischprobe). Die saure wäßrige Lösung hinterließ beim Eindampfen i. Vak. ein hygroskopisches krist. Hydrochlorid. Bei Aufnehmen in wenig Wasser und Neutralisieren mit Natriumhydrogencarbonat fiel *Benzilsäure-hydrazid* (85% d. Th.) aus, Schmp. 170° (aus verd. Methanol) (Mischprobe).

Belichtung von I mit Benzoesäure: 1.95 g I wurden in einer Mischung von 80 ccm Benzol, 20 ccm Äther und 12.1 g Benzoesäure in 1 Stde. ausbelichtet (keine Gasentwicklung). Die Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat erschöpfend ausgezogen, getrocknet, abgedampft und der Rückstand in 10 ccm Methanol aufgenommen. Auf Anreiben erfolgte Kristallisation: 1.90 g (76% d. Th.) IX; Schmp. 169° (Zers.) (aus Äthanol).

$C_{34}H_{26}N_2O_3$ (510.6) Ber. C 79.97 H 5.13 N 5.49 Gef. C 79.97 H 5.21 N 5.60

Die etwas schwieriger als bei der Acetylverbindung erfolgende Verseifung hatte entsprechende Ergebnisse.

Belichtung von I mit Methanol: 1.95 g I wurden in 50 ccm Benzol + 50 ccm Methanol unter Stickstoff belichtet. Die Gasentwicklung betrug 23 ccm und die rote Farbe des Diphenyldiazomethans war zwischendurch deutlich wahrnehmbar. Nach 1 Stde. war die Lösung entfärbt; sie wurde eingedampft und der Rückstand in 5 ccm Methanol aufgenommen; nach Einsetzen der Kristallisation wurde auf 0° gekühlt und nach 12 Std. abgesaugt: 1.45 g (69% d. Th.) blaßgelbes Rohprodukt (X), das nach Umkristallisieren aus Methanol farblos war, Schmp. 167°.

$C_{28}H_{24}N_2O_2$ (420.5) Ber. C 79.97 H 5.75 N 6.66 Gef. C 79.75 H 5.72 N 7.34

Belichtung von I mit Wasser: 1.95 g I wurden in 100 ccm Tetrahydrofuran/Wasser (4:1) unter Stickstoff belichtet. Die Gasentwicklung betrug 72 ccm. Durch Abdampfen, Aufnehmen in Äther, Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Ansäuern wurden 0.45 g Diphenylessigsäure (Schmp. und Misch-Schmp. 148°) erhalten (Folgeprodukt des Zerfalls in Diphenylketen und Diphenyldiazomethan). Die schmierigen Rückstände des Neutralteils gaben bei saurer Verseifung Benzophenon (als 2.4-Dinitrophenylhydrazon abgeschieden) und Benzilsäure-hydrazid (Folgeprodukte der Photoaddition von Wasser).

BURCHARD FRANCK

Sedum-Alkaloide, IV¹⁾

Struktur und Biosynthese des Sedinins

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 19. April 1960)

Durch Protonenresonanzspektren von *Sedinin* und Sedinindiacetat sowie Ozon- und Hofmann-Abbau des kristallisierten Diketosedinins wurde die Lage der Ringdoppelbindung des Sedinins bestimmt. Die Molrotationsänderung bei Absättigung der Doppelbindung entspricht der beim *Lobinanidin* aus *Lobelia inflata*, wonach Sedinin ein *trans-8-Methyl-10-phenyl-4.5-dehydro-lobelldiol* (VI) ist. Mit Hilfe von Modellversuchen wird die Biosynthese des Sedinins diskutiert.

Für *Sedinin*, $C_{17}H_{25}NO_2$, ein kürzlich aus *Sedum acre* L. (Mauerpfeffer) isoliertes Alkaloid²⁾ hatte die Konstitutionsermittlung bisher ergeben, daß es sich um ein

¹⁾ III. Mitteil.: B. FRANCK, Chem. Ber. **92**, 1001 [1959].

²⁾ B. FRANCK, Chem. Ber. **91**, 2803 [1958].