

s; NH), 8.0–6.9 (m; 10H arom.), 5.9 (s; NH), 3.8–3.4 (m; 4H N-CH₂-), 2.45, 1.4 u. 0.7 (CH₃-(CH₂)₄-). – MS (70 eV, 120°): m/e (>20 %) = 381 (5 % M⁺), 281 (100 %; M⁺-100, m* = 207) 281 (20 %), 160 (83 %, m/e 281–121, m* - 125), 164 (22 %).

Anschrift: Prof. Dr. Dr. med. J. Reisch, Hittorfstr. 58–62, 4400 Münster

[Ph 781]

Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 820–827 (1977)

Richard Neidlein und Ute Askani

Zum Reaktionsverhalten von Isonitrildichloriden, Iminothiokohlensäure-esterchloriden und Bis-methylmercaptomethylenecyanamid gegenüber Enaminen sowie Oximen⁺, 2. Mitt.

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Karlsruhe (TH).
(Eingegangen am 28. Oktober 1976)

Das Reaktionsverhalten von N-Sulfonylisonitrildichloriden **1** gegenüber Enaminen **4**, von N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-arylsulfonamiden **8** gegenüber **7** sowie von N-Cyanimidodithiokohlensäuredimethylester (**11**) gegenüber **12**, **14** sowie Benzamidoximen **18** werden geprüft, die Strukturen der erhaltenen Reaktionsprodukte aufgeklärt.

The Reactivity of Isonitrile Dichlorides, Iminothiocarbonic Ester Chlorides and Bis(methylmercapto)methylenecyanamide Towards Enamines and Oximes, II.

The reactivities of *N*-sulfonylisonitrile dichlorides **1** towards enamines **4**, of *N*-(C-chloromethylmercapto)methylenearylsulfonamides **8** towards **7** and of dimethyl *N*-(cyano)imidodithiocarbonate (**11**) towards **12** and **14**, and of benzamide oximes **18** were investigated. The structures of the reaction products were elucidated.

Vor einiger Zeit beschäftigten wir uns^{2–7)} mit dem Reaktionsverhalten von N-Sulfonylisonitrildichloriden **1** und deren Derivaten. In Fortführung dieser Untersuchun-

+ U. Askani, Dissertation Fakultät für Chemie, Karlsruhe 1972.

1. Mitt. R. Neidlein und U. Askani, *Synthesis* 1975, 48.
2. R. Neidlein und W. Haussmann, *Tetrahedron Lett.* 1965, 1753.
3. R. Neidlein und W. Haussmann, *Tetrahedron Lett.* 1966, 5401.
4. R. Neidlein und W. Haussmann, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 300, 180 (1967).
5. R. Neidlein und W. Haussmann, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 300, 553 (1967).
6. R. Neidlein, R. Bottler und W. Haussmann, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 300, 579 (1967).
7. R. Neidlein und W. Haussmann, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 300, 609 (1967).

gen setzten wir auch „Enamine“ als Reaktionspartner ein. Der Begriff „Enamin“ für α , β -ungesättigte Amine wurde bereits 1927 von Wittig et al.⁸⁾ eingeführt, es sind zahlreiche Publikationen über Untersuchungen mit Enaminen erschienen, so über die Acylierung^{9–12)} die Akylierung^{13–15)}. Arylierung¹⁶⁾ und die direkte Darstellung von carbocyclischen^{17–19)} und heterocyclischen^{20–24)} Ringsystemen; auch zum Schutz der Carbonylgruppe bei Steroiden besitzen die Enamine eine gewisse Bedeutung^{25) 26)}.

Das Ziel dieser Untersuchungen war es, neben Isonitrildichloriden, die N-(C-Halogenmethylmercapto-methylen)-sulfonamide, die N-(C-Bis-methylmercaptomethylen)-sulfonamide, N-Cyan-imido-dithiokohlensäureester und N-Benzoyl-S-chlorisothiocarbamoylchloride als elektrophile Reaktanten gegenüber Enaminen einzusetzen und das Reaktionsverhalten der letzteren zu untersuchen. Es interessierte die Frage, welche Substituenten das Methylenkohlenstoffatom noch zu einer Reaktion mit Enaminen befähigen und ob die Reaktion am β -C-Atom oder am N-Atom der Enamine eintritt.

Bei Acylierungsreaktionen von Enaminen ist es vorteilhaft, den gebildeten Halogenwasserstoff mit einer Base wie Triäthylamin abzufangen, damit nicht die Hälfte des Enamins durch Salzbildung der Acylierungsreaktion entzogen wird²⁷⁾.

8 Gg. Wittig und H. Blumenthal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60, 1085 (1927).

9 G. Stork, R. Terrell und J. Szuszkovicz, J. Am. Chem. Soc. 76, 2029 (1954).

10 S. Hünig, K. Hübner und E. Benzing, Chem. Ber. 95, 926 (1962).

11 R. Helmers, Acta Chem. Scand. 19, 2139 (1965).

12 S. Hünig und A. Salzwedel, Chem. Ber. 99, 823 (1966).

13 G. Stork und H. K. Landesmann, J. Am. Chem. Soc. 78, 5128 (1956).

14 G. Stork und S. R. Dowd, J. Am. Chem. Soc. 85, 2178 (1963).

15 J. O. Madsen und S. O. Lawesson, Tetrahedron 24, 3369 (1968).

16 M. E. Kuehne, J. Am. Chem. Soc. 84, 837 (1962).

17 G. Opitz und H. Holtmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 684, 79 (1965).

18 M. E. Kuehne und L. Foley, J. Org. Chem. 30, 4280 (1965).

19 W. Ried und W. Käppeler, Justus Liebigs Ann. Chem. 687, 183 (1965).

20 P. W. Hickmott und C. Yocall, Tetrahedron Lett. 1966, 4421.

21 S. Hünig und K. Hübner, Chem. Ber. 95, 937 (1962).

22 A. K. Bose und G. Mina, J. Org. Chem. 30, 812 (1965).

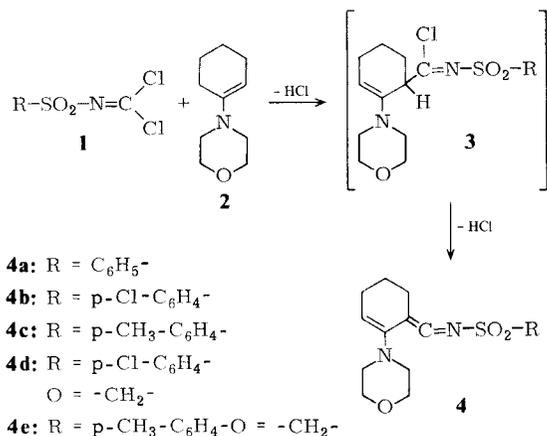
23 A. Halleux und H. G. Viehe, J. Chem. Soc. (C) 1970, 881.

24 P. D. Klemmensen, J. Z. Mortensen und S. O. Lawesson, Tetrahedron 26, 4641 (1970).

25 J. Szuszkovicz, Adv. Org. Chem. 4, 1 (1963).

26 J. J. Panouse, J. Schmitt, P. J. Cornu, A. Hallot, H. Pluchet und P. Comoy, Bull. Soc. Chim. Fr. 1963, 1767.

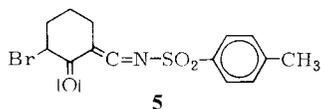
27 S. Hünig, E. Benzing und E. Lücke, Chem. Ber. 90, 2833 (1957).



Die Reaktion der N-Sulfonyl-isonitrildichloride **1** mit den von cyclischen Ketonen abgeleiteten Enaminen führte zu N-Sulfonyl-keteniminen **4**, wobei als Mechanismus der über ein Imidsäurechlorid der Struktur **3** angenommen werden kann; *Stevens* und Mitarb.²⁸⁾ hatten gefunden, daß Imidsäurechloride, die nur ein α -H-Atom enthalten, mit tertiären Aminen zu Keteniminen dehydrohalogeniert werden können.

Ketenimine wurde erstmals von *Staudinger*²⁹⁾ dargestellt, *Hartke*³⁰⁾ isolierte Bis-äthan-sulfonyl-ketenimine und zeigte, daß die Schwingung für die Ketenimingruppe zwischen 2100 und 2270 cm^{-1} liegt; das UV-Spektrum von **4c** in Äthanol zeigt Maxima bei 302 nm ($\epsilon = 7920$) und 253 nm ($\epsilon = 4320$). Vergleicht man dieses mit Diphenyl-p-tolyketeniminen³¹⁾, so findet man auch hier zwei Maxima bei 268,5 nm ($\log \epsilon = 4,48$) und 357 nm ($\log \epsilon = 3,14$); ein direkter Vergleich der UV-Spektren von **4c** und Diphenyl-p-tolyketenimin ist jedoch wegen der Arylsubstituenten eigentlich nicht gut möglich.

Ließ man auf beispielsweise **4c** elementares Brom einwirken, so trat augenblicklich Entfärbung ein, es bildete sich ein Niederschlag von **5**.



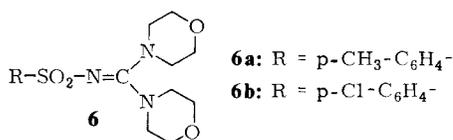
Offenkettige Enamine, beispielsweise 1-Morpholino-isobuten-(1) reagierten in anderer Weise als die von cyclischen Ketonen abgeleiteten Enamine; es entstanden jeweils die N-Sulfonylguanidine **6a** und **6b**.

28 C. L. Stevens und J. C. French, J. Am. Chem. Soc. 76, 4398 (1954).

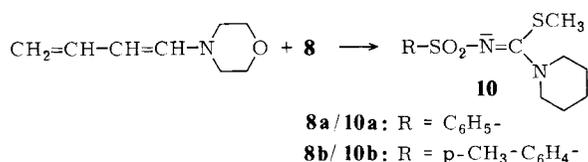
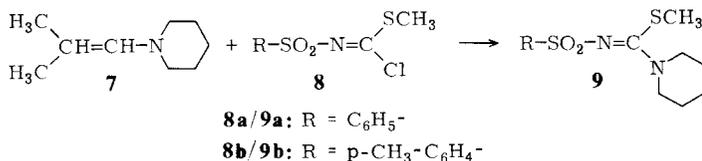
29 H. Staudinger und E. Hauser, Helv. Chim. Acta 4, 887 (1921).

30 K. Hartke, Chem. Ber. 99, 3163 (1966).

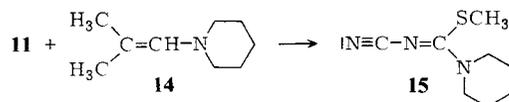
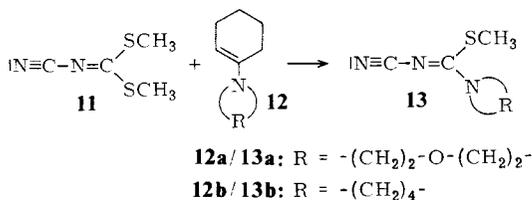
31 C. L. Stevens und J. C. French, J. Am. Chem. Soc. 75, 657 (1953).

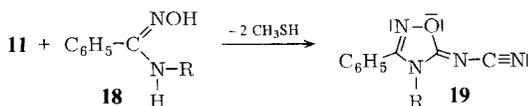
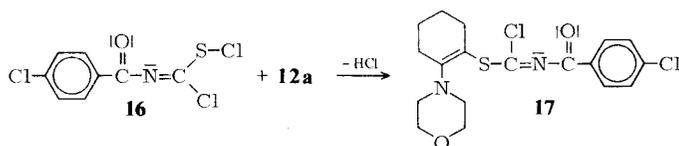


1-Piperidino-isobuten-(1) (**7**) als offenkettiges Enamin reagierte in entsprechender Weise mit N-[C-Chlor-methylmercapto-methylen]-benzolsulfonamid (**8a**) bzw. mit N-[C-Chlormethyl-mercapto-methylen]-p-toluolsulfonamid (**8b**) zu den Verbindungen **9**; andererseits entstand aus 1-Morpholino-butadien und **8a** sowie **8b** das N-[C-Morpholino-methylmercaptomethylen]-benzolsulfonamid **10**:



Werden hingegen N-Cyan-imido-dithiokohlensäuredimethylester **11** mit den Enaminen **12**, **14** in wasserfreiem Äthanol als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht, so resultieren die N,S-Acetale des von uns vor einiger Zeit dargestellten N-Cyano-isothiocyanats³²⁾, nämlich die Verbindungen **13a**, **13b**, **15**, mit N-p-Chlorbenzoyl-S-chlorisothiocarbamoylchlorid (**16**) und **12a** resultierte das Substitutionsprodukt **17**, aus **11** und den substituierten Benzamidoximen **18** die 1,2,4-Oxadiazolin-derivate **19a** und **19b**.





18a/19a: R = C₆H₅-

18b/19b: R = C₂H₅-

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG., Ludwigshafen/Rhein, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – danken wir sehr für die Unterstützung unserer Untersuchungen, den Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, und den Farbwerken Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst, für die Bereitstellung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmp.: nicht korr., Lindström-Gerät, *IR-Spektren*: Perkin-Elmer 257, *UV-Spektren*: DMR 10 Zeiss, *Elementaranalysen*: automatischer C,H,N-Analysator Heraeus, Hanau.

N-(*C*-2-Morpholino-cyclohexenyl-(2)-methylen)-benzolsulfonamid (**4a**)

2,38 g (10 mmol) **1a** werden in 10 ml wasserfreiem Dioxan gelöst, unter Rühren sowie Eiskühlung wird dieses zu 5,01 g (30 mmol) 1-Morpholino-cyclohexen-(1) getropft. Es fällt ein Niederschlag aus, der nach 9 h Rühren bei Raumtemp. entfernt wird, die Lösung wird stark eingeeengt und mit einem Gemisch aus Äthanol/Ligroin farblose Kristalle abgeschieden. *Schmp.* 176° (Essigester); Ausb. 1,7 g (51 % d. Th.). C₁₇H₂₀N₂O₃S (332,4) Ber.: C 61,42 H 6,06 N 8,43 S 9,66; Gef.: C 61,25 H 6,01 N 8,51 S 9,66.

IR (KBr): -C=C=N 2205 cm⁻¹, -C=C- 1618, -SO₂- 1303, 1139.

N-(*C*-2-Morpholino-cyclohexenyl-(2)-methylen)-*p*-Cl-benzolsulfonamid (**4b**)

1,5 g (5 mmol) **1b** werden in 10 ml wasserfreiem Xylol gelöst und unter Eiskühlung zu 2,5 g (1,5 mmol) 1-Morpholino-cyclohexen-(1) in 30 ml wasserfreiem Xylol getropft; danach wird 9 h gerührt, der Niederschlag abgesaugt, die Lösung eingeeengt und mit Äthanol versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden aus Äthanol umkristallisiert, *Schmp.* 210–211°; Ausb. 820 mg (45 % d. Th.). C₁₇H₁₉N₂O₃SCl (366,9) Ber.: C 55,67 H 5,22 N 7,63; Gef.: C 55,37 H 5,18 N 7,61.

IR (KBr): -C=C=N- 2204 cm⁻¹, -C=C- 1613, -SO₂- 1305, 1138.

N-(*C*-2-Morpholino-cyclohexenyl-(2)-methylen)-*p*-toluolsulfonamid (**4c**)

2,52 g (20 mmol) **1c** werden mit 5,01 g (30 mmol) 1-Morpholino-cyclohexen-(1) analog **4b** umgesetzt. *Schmp.* 166° (Äthanol); Ausb. 2,5 g (72 % d. Th.). C₁₈H₂₂N₂O₃S (346,4) Ber.: C 62,42 H 6,40 N 8,09; Gef.: C 62,85 H 6,41 N 8,33.

IR (KBr): -C=C=N- 2203 cm⁻¹, -C=C- 1608, -SO₂- 1303, 1138.

N-(*C*-2-Piperidino-cyclohexenyl-(2)-methylen)-*p*-Cl-benzolsulfonamid (**4d**)

Zu 2,5 g (30 mMol) 1-Piperidino-cyclohexen-(1) werden analog **4b** 1,36 g (10 mMol) **1b** getropft; Schmp. 157° (Äthanol); Ausb. 760 mg (21 % d. Th.). C₁₈H₂₁ClN₂O₂S (364,9) Ber.: C 59,25 H 5,80 N 7,68; Gef.: C 60,04 H 5,72 N 7,76.

IR (KBr): -C=C=N- 2198 cm⁻¹, -C=C- 1603, -SO₂- 1303, 1135.

N-(*C*-2-Piperidino-cyclohexenyl-(2)-methylen)-*p*-toluolsulfonamid (**4e**)

Zu 4,95 g (30 mMol) 1-Piperidino-cyclohexen-(1) werden 2,52 g (10 mMol) **1c** getropft analog **4b**; versetzt man mit einem Gemisch aus Äthanol/Ligroin, farblose Kristalle, umkristallisiert aus Äthanol. Schmp. 104°; Ausb. 510 mg (15 % d. Th.). C₁₉H₂₄N₂O₂S (344,5) Ber.: C 66,25 H 7,02 N 8,13; Gef.: C 66,15 H 7,05 N 8,21.

IR (KBr): -C=C=N- 2197 cm⁻¹, -C=C- 1600, -SO₂- 1300, 1134.

N-(*C*-Cyclohexanon-(2)-Br-(3)-methylen)-*p*-toluolsulfonamid (**5**)

1,36 g (4 mMol) **4c** werden in 30 ml CHCl₃ gelöst, unter Eiskühlung und Rühren werden 320 mg (4 mMol) Brom – gelöst in 20 ml CHCl₃ – zugetropft. Man rührt noch 15 h weiter bei Raumtemp., saugt vom ausgefallenen Morpholiniumbromid ab, engt die Lösung ein und gibt Xylol hinzu; farblose Kristalle, Schmp. 146–148° (Xylol); Ausb. 360 mg (25 % d. Th.). C₁₄H₁₄BrNO₃S (356,2) Ber.: C 47,20 H 3,96 N 3,93; Gef.: C 47,00 H 4,43 N 3,92.

N-(*Bis*-morpholino-methylen)-*p*-toluolsulfonamid (**6a**)

Zu 4,23 g (30 mMol) 1-Morpholino-isobuten-(1) in 30 ml wasserfreiem Dioxan werden 2,52 g (10 mMol) **1c**, gelöst in 30 ml wasserfreiem Dioxan, zugetropft und 10 h auf 50° erwärmt, der Niederschlag abgetrennt, die Lösung eingengt, der Rückstand mit Äthanol versetzt; farblose Kristalle, Schmp. 188–189° (Äthanol); Ausb. 1,95 g (55 % d. Th.). C₁₆H₂₃N₃O₄S (353,4) Ber.: C 54,38 H 6,56 N 11,88; Gef.: C 54,75 H 6,41 N 11,73.

N-(*Bis*-morpholino-methylen)-*p*-chlorbenzolsulfonamid (**6b**)

2,1 g (15 mMol) 1-Morpholino-isobuten-(1) in 15 ml wasserfreiem Dioxan werden mit 1,4 g (5 mMol) **1b** – gelöst in 15 ml wasserfreiem Dioxan – versetzt, analog **6a** aufgearbeitet. Schmp. 187° (Äthanol); Ausb. 1,4 g (75 % d. Th.). C₁₅H₂₀ClN₃O₄S (373,9) Ber.: C 48,19 H 5,39 N 11,25; Gef.: C 48,24 H 5,48 N 11,29.

N-(*C*-Piperidino-methylmercaptomethylen)-benzolsulfonamid (**9a**)

Zu 1,39 g (10 mMol) 1-Piperidino-isobuten-(1) in 20 ml wasserfreiem Xylol werden bei Raumtemp. 1,25 g (5 mMol) **8a**, gelöst in 20 ml wasserfreiem Xylol zugetropft und 10 h gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, das Lösungsmittel anschließend abgezogen, der Rückstand mit Essigester/Ligroin versetzt. Schmp. 93° (Essigester/Ligroin); Ausb. 710 mg (48 % d. Th.). C₁₃H₁₈N₂O₂S₂ (298,4) Ber.: C 52,33 H 6,08 N 9,39 S 21,49; Gef.: C 52,60 H 6,00 N 9,39 S 21,62.

N-(*C*-Piperidinomethylmercaptomethylen)-*p*-toluolsulfonamid (**9b**)

Zu 2,78 g (20 mMol) 1-Piperidino-isobuten-(1) werden analog **9a** 2,63 g (10 mMol) **8b** zugetropft. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand sc aufgetrennt; Kieselgel „Merck“, Benzol/Äthanol (10 : 0,5). Schmp. 111° (Äthanol/Petroläther); Ausb. 940 mg (30 % d. Th.). C₁₄H₂₀N₂O₂S₂ (312,4) Ber.: C 53,83 H 6,45 N 8,97; Gef.: 53,87 H 6,34 N 8,29.

N-(*C*-Morpholinomethyl-mercaptomethylen-)-benzolsulfonamid (10a)

Zu einer Lösung von 3,34 g (20 mMol) 1-Morpholino-butadien in 30 ml wasserfreiem Äther wird unter Eis/Kochsalz-Kühlung eine Lösung von 2,50 g (10 mMol) **8a** in 50 ml wasserfreiem Äther zugetropft. Die Mischung wird 1 h bei Eisbadtemp. gehalten, anschließend 1/2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Absaugen des Niederschlags wird das Lösungsmittel abgezogen, die erhaltenen dunkelbraunen Kristalle über eine Säule – Kieselgel „Merck“ – gereinigt; Elution mit Benzol/Essigester / Äthanol (1 : 1 : 0,5). Schmp. 79–80° (Petroläther/CCl₄); Ausb. 1,1 g (37 % d. Th.). C₁₂H₁₆N₂O₃S₂ (300,4) Ber.: C 47,97 H 5,37 N 9,33; Gef.: C 47,80 H 5,35 N 9,43.

N-(*C*-Morpholino-methylmercaptomethylen)-*p*-toluolsulfonamid (10b)

3,34 g (20 mMol) 1-Morpholino-butadien werden mit 2,63 g (10 mMol) **8b** analog **10a** umgesetzt und aufgearbeitet. Schmp. 96–98°; (CCl₄/Petroläther); Ausb. 1,0 g (32 % d. Th.). C₁₃H₁₈N₂O₃S₂ (314,4) Ber.: C 49,66 H 5,77 N 8,90; Gef.: C 49,30 H 5,72 N 8,73.

C-(Methylmercapto-morpholino)-*N*-cyanmethyylimid (13a)

1,67 g (10 mMol) 1-Morpholino-cyclohexen-(1) werden mit 1,46 g (10 mMol) *N*-Cyan-imido-dithiokohlensäuredimethylester in 50 ml wasserfreiem Äthanol 20 h bei Raumtemp. gerührt; anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, das erhaltene Öl kristallisiert nach Zugabe von Petroläther. Schmp. 126–127° (Xylol); Ausb. 1,7 g (91 % d. Th.). C₇H₁₁N₃OS (185,2) Ber.: C 45,40 H 5,98 N 22,69; Gef.: C 45,37 H 5,97 N 22,55.

C-(Pyrrolidinomethylmercapto)-*N*-cyanmethyylimid (13b)

1,51 g (10 mMol) 1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1) und 1,46 g (10 mMol) *N*-Cyan-imidodithiokohlensäuredimethylester werden analog **13a** umgesetzt. Schmp. 65° (Essigester); Ausb. 1,1 g (65 % d. Th.). C₇H₁₁N₃S (169,2) Ber.: C 49,70 H 6,55 N 24,83; Gef.: C 49,98 H 6,69 N 24,54.

C-(Piperidinomethylmercapto)-*N*-cyan-methyylimid (15)

1,4 g (10 mMol) 1-Piperidino-isobuten-(1) und 1,4 g (10 mMol) *N*-Cyan-imido-dithiokohlensäuredimethylester werden 4 h in 50 ml wasserfreiem Xylol unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt; farblose Kristalle, Schmp. 60° (Petroläther/CCl₄); Ausb. 1,41 g (77 % d. Th.). C₈H₁₃N₃S (183,3) Ber.: C 52,43 H 7,15 N 22,29; Gef.: C 52,16 H 6,88 N 22,87.

N-*p*-Chlor-benzoyl-*S*-[morpholino-cyclohexen-(1)]-isothiocarbamoylchlorid (17)

Zu einer Lösung von 5,01 g (30 mmol) 1-Morpholinocyclohexen-(1) in 30 ml wasserfreiem Äther wird unter Eis/Kochsalz-Kühlung eine Lösung von 2,68 g (10 mMol) *N*-*p*-Chlorbenzoyl-*S*-chlorisothiocarbamoylchlorid zugetropft und 1 h im Kältebad gerührt; das Reaktionsgemisch läßt man 1/2 h bei Raumtemp. stehen, saugt rasch vom Niederschlag ab, engt die Lösung i. Vak. ein, chromatographiert an „Silicagel-Säule“ – Elution mit *n*-Hexan/Essigester/Äthanol (8 : 4 : 0,5) –. Schmp. 105–106° (Äthanol); Ausb. 910 mg (23 % d. Th.). C₁₈H₂₀Cl₂N₂O₂S (399,5) Ber.: C 54,15 H 5,05 N 7,02 Cl 17,76; Gef.: C 54,26 H 5,17 N 6,89 Cl 17,62.

3,4-Phenyl-5-cyanimino-1,2,4-oxadiazolin (19a)

1,15 g (5 mMol) *N*-Phenylbenzamidoxim und 0,73 g (5 mMol) *N*-Cyan-imido-dithiokohlensäuredimethylester werden 4 h in 30 ml wasserfreiem Xylol unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel entfernt, mit CCl₄ versetzt; farblose Kristalle, Schmp. 216–219° (Essigester/Ligroin); Ausb. 280 mg (21 % d. Th.). C₁₅H₁₀N₄O (262,3) Ber.: C 68,71 H 3,86 N 21,37; Gef.: C 68,90 H 4,08 N 20,99.

3-Phenyl-4-äthyl-5-cyanimino-1,2,4-oxadiazolin (19b)

1,64 g (10 mMol) N-Äthylbenzamidoxim werden in 50 ml wasserfreiem Äthanol mit 1,46 g (10 mMol) N-Cyan-imido-dithiokohlensäuredimethylester 4 h unter Rückfluß erhitzt, dann analog **19a** aufgearbeitet. Schmp. 119° (Äthanol); Ausb. 230 mg (11 % d. Th.). C₁₁H₁₀N₄O (214,5) Ber.: C 61,69 H 4,71 N 26,16; Gef.: C 61,65 H 4,72 N 26,32.

Anschrift: Prof. Dr. R. Neidlein, Im Neuenheimer Feld 364, 69 Heidelberg.

[Ph 782]

Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 827–834 (1977)

Johannes Reisch, Karl Günter Weidmann und Joachim Triebe

Photolyse des Prenazons in Methanol und Wasser*))**

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster und der Bundeswehrapotheke Detmold
(Eingegangen am 2. November 1976)

Bei der Photolyse von 4-Prenyl-1,2-diphenyl-pyrazolidin-3,5-dion (Prenazon) in Methanol entsteht (3,3-Dimethylallyl)-methoxy-malonsäuredianilid, in Wasser (3,3-Dimethylallyl)-tartronsäuredianilid, (3,3-Dimethylallyl)-phenyl-amino-malonsäuredianilid, 1-Hydroxy-1-propyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2,2)-dianilid, 1-Isopropylidencyclopropan-dicarbonsäure-(2,2)-dianilid und (3,3-Dimethylallyl)-malonsäuredianilid.

Photolysis of Prenazone in Methanol and Water

Photolysis of 4-prenyl-1,2-diphenylpyrazolidine-3,5-dione (prenazone) in methanol leads to (3,3-dimethylallyl)methoxymalonic dianilide, 1-hydroxy-1-isopropylcyclopropane-2,2-dicarboxylic dianilide, 1-isopropylidencyclopropane-2,2-dicarboxylic dianilide and (3,3-dimethylallyl)malonic dianilide.

Bei photochemischen Studien in der Dioxypyrazolidin-Reihe stellte sich die Frage, wie weit die Seitenkette am C-4 des Pyrazolidinringes auf die Lichtstabilität Einfluß nimmt. Unter dieser Zielsetzung wurde das 4-Prenyl-1,2-diphenyl-pyrazolidin-3,5-

* 35. Mitt.: „Photo- und strahlenchemische Studien“ 34. Mitt.: J. Reisch, K. G. Weidmann und J. Triebe, Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 811 (1977).

** Teilergebnisse der Dissertation J. Triebe, Münster 1975, teilweise vorgetragen auf der Hauptversammlung der DPhG 27.–31.8.1975 in München, ref. Dtsch. Apoth. Ztg. 115, 1335 (1975).