

81. Zur Photochemie des Benzofurazans¹⁾²⁾von M. Georgarakis, H. J. Rosenkranz^{2a)} und H. Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Herrn Prof. Dr. M. Pailer (Wien) zum 60. Geburtstag gewidmet

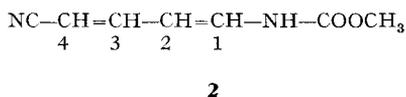
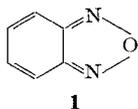
(4. II. 71)

Summary. Irradiation of benzofurazan (**1**) in benzene solution yields the azepine derivative **3** as the main photoproduct. Addition of methanol in the dark to the irradiated benzene solution of **1** results in the isolation of **3** together with a new product, methyl-1-*cis*,3-*cis*-N-(4-cyano-buta-1,3-dien-1-yl)-carbamate (1-*cis*,3-*cis*-**2**). Irradiation of **1** in methanol solution gives a mixture of the stereoisomeric methyl N-(4-cyano-buta-1,3-dien-1-yl)-carbamates, from which the 1-*trans*,3-*cis* isomer of **2** could be isolated in pure form.

The observed photoproducts are formed *via* the reactive intermediates **a**, a nitrile-(nitrile oxide), and **c**, a nitrene, neither of which was isolated.

Im Rahmen unserer photochemischen Studien von Heterocyclen wurde kürzlich auch die Photolyse von Benzofurazan (**1**) untersucht. Bei der Bestrahlung der Verbindung in *methanolischer Lösung* ($c = 8 \cdot 10^{-3}M$; 10–12°; Argon) mit einem Quecksilber-Hochdruckstrahler resultierte neben Ausgangsmaterial und Harzen zu ca. 18% ein Gemisch der stereoisomeren N-(4-Cyano-buta-1,3-dien-1-yl)-carbaminsäuremethylester (**2**). Sie fielen bei der Chromatographie in je zwei Gruppen (F-2 und F-3) von unscharfen Schmelzpunkten an. Die Konstitution (ohne Stereochemie) von F-2 und F-3 folgt aus dem UV.-Maximum bei 296 nm, den IR-, NMR.- und Massenspektren, die jeweils recht ähnlich sind (siehe exper. Teil). Bei der Bestrahlung in Methanol gehen F-2 und F-3 wechselseitig ineinander über. Mit Pt/Eisessig nahm F-2 4 Mol Wasserstoff auf; Hydrolyse und Acetylierung dieses Produktes gab N,N'-Diacetyl-1,5-diaminopentan.

Aus F-2 erhielt man durch fraktionierte Kristallisation eines der Stereoisomeren **2**, nämlich das 1-*trans*,3-*cis*-**2**, in reiner Form (Smp. 164–165°). Ein weiteres Stereoisomeres, 1-*cis*,3-*cis*-**2**, vom Smp. 159–160°, wurde auf anderem Weg aus **1** gewonnen³⁾ (siehe später). Ihre Struktur folgt aus den 100-MHz-NMR.-Spektren in Hexadeuterioacetone (Tabelle 1), verbunden mit Entkopplungsexperimenten (siehe exper. Teil).



Die *cis*-Stellung der Protonen H(3), H(4) in beiden Carbaminsäureestern **2** ergibt sich aus den olefinischen *cis*- bzw. *trans*-H(α)-H(β)-Kopplungskonstanten von 11 bzw.

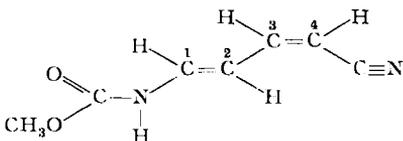
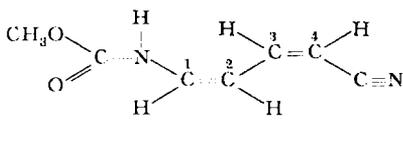
¹⁾ Diplomarbeit M. Georgarakis, Universität Zürich, Mai 1968.

²⁾ 13. Mitteilung über Photoreaktionen von Heterocyclen; 12. Mitteilung: [1].

^{2a)} Gegenwärtige Adresse: Farbenfabriken Bayer AG, Krefeld/Uerdingen.

³⁾ Auf die Reindarstellung der beiden anderen stereoisomeren Carbaminsäureester **2** wurde verzichtet.

Tabelle 1. 100-MHz-NMR.-Spektren von 1-trans,3-cis- und 1-cis,3-cis-N-(4-Cyano-buta-1,3-dien-1-yl)-carbaminsäure-methylester (2) in Hexadeuterioacetone bei 20° a)

	 1-trans,3-cis-2	 1-cis,3-cis-2
HN	9,1 (M; breit)	9,0 (D; abgeflacht, breit)
H(1)	7,28 (D x D; J _{1,2} = 13,5 Hz; J _{1,NH} = 11 Hz; ca. 1/2 H) 7,28 (D mit Feinaufspaltung; J _{1,2} = 13,5 Hz; J _{1,NH} < 1 Hz; ca. 1/2 H) ^{b)}	6,92 (T breit; J _{1,2} = 9 Hz; J _{1,NH} = 9-11 Hz) ^{c)}
H(3)	7,07 (D x D; J _{3,2} = 11,5 Hz; J _{3,4} = 10,8 Hz)	7,5 (D x D; J _{3,2} = 12 Hz; J _{3,4} = 11 Hz)
H(2)	6,25 (D x D; J _{2,1} = 13,5 Hz; J _{2,3} = 11,5 Hz)	5,68 (D x D; J _{2,3} = 12 Hz; J _{2,1} = 9 Hz)
H(4)	5,13 (D; J _{4,3} = 10,8 Hz)	5,23 (D; J _{4,3} = 11 Hz)
CH ₃ O	3,72 (S)	3,72 (S)

^{a)} Chemische Verschiebungen in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan = 0. S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, M = Multipllett. «Long range»-Kopplungen ($J \approx 1-1,5$ Hz) sind hier nicht aufgeführt.

^{b)} Die Verbindung lag offenbar als s (C(1)-N)-cis,trans-Konformerengemisch vor. Einstrahlung bei 9,1 ppm verwandelte das Signal von H(1) bei 7,28 ppm in ein D ($J_{1,2} = 13,5$ Hz). Ein D ($J = 13,5$ Hz) hingegen wurde auch bei der Aufnahme in CD₃OD beobachtet. Beim Erwärmen der CD₃COCD₃-Lösung auf ca. 56° keine Veränderung.

^{c)} Bei Aufnahme in CD₃OD wurde ein D ($J = 9$ Hz) mit Feinaufspaltung beobachtet.

16-18 Hz von Acrylonitril und den stereoisomeren Crotonsäurenitrilen [2]. Dem Stoff mit der grösseren $J_{1,2}$ -Kopplung (13,5 gegenüber 9 Hz) wird 1-trans-Konfiguration zugeteilt. Bemerkenswert ist, dass H(2) von 1-trans,3-cis-2 um 0,56 ppm bei tieferen Feldstärken absorbiert als das von 1-cis,3-cis-2. Die H(1)-H(N)-Kopplung von 1-cis,3-cis-2, beträgt 9 Hz, was auf eine bevorzugte Konformation mit transoider Anordnung der beiden Protonen hinweist⁴⁾. Das bei der Messung von 1-trans,3-cis-2 beobachtete Signal von H(1) spricht für Population der cisoiden wie der transoiden Konformation (Tabelle 1).

Aus dem NMR.-Spektrum von F-2 folgt, dass diese Fraktion zur Hauptsache aus dem Isomeren 1-trans,3-cis-2 besteht. In der Fraktion F-3 überwiegen die Isomeren mit 3-trans-Konfiguration (ca. 80%; Dublett mit Feinstruktur bei 5,3 ppm; $J_{1,3} = 16$ Hz). Auf Grund der starken IR.-Bande bei 757 cm⁻¹, die nicht im Spektrum von 1-trans,3-cis-2 sondern nur im Spektrum der cis,cis-Verbindung (dort intensiv bei 758 cm⁻¹) auftritt, ist in F-3 wahrscheinlich das Isomere 1-cis,3-trans-2 vorherrschend⁵⁾.

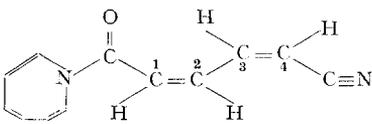
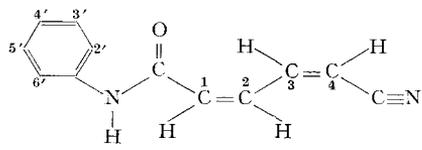
⁴⁾ $J_{H(C)-(N)-H}$ für Amide und Urethane mit freier Drehbarkeit um die C,N-Achse beträgt 5,8-6,2 Hz [3]; für Formamid wird als Kopplung des aldehydischen Protons mit dem transoiden H(N) ein Wert von 13 Hz, mit dem cisoiden H(N) ein solcher von 2,1 Hz gefunden; vgl. [4].

⁵⁾ Bei der Pyrolyse von 1-Äthoxycarbonyl-1,2-diazepin resultiert u.a. eine Mischung von stereoisomeren N-(4-Cyano-buta-1,3-dien-1-yl)-carbaminsäure-äthylestern, aus der sich zwei Isomere, eines mit 3-cis-, das andere mit 3-trans-Konfiguration ($J_{4,3} = 10$ bzw. 16 Hz) in reiner Form abtrennen liessen [5].

Beim Bestrahlen einer *benzolischen* Lösung von Benzfurazan ($c = 8,3 \cdot 10^{-3}M$) isolierte man in 16% Ausbeute 1-*cis*,3-*cis*-4-Cyano-buta-1,3-dien-1-carbonsäure-azepid (**3**) vom Smp. 121–122°. Der orange gefärbte Stoff zeigt im UV.-Spektrum (Alkohol) Maxima bei 220, 262 und 335 nm⁶⁾, im IR.-Spektrum (KBr) u. a. Banden bei 2222 cm⁻¹ (CN) und 1645 cm⁻¹ (tert. Amid). Im Massenspektrum⁷⁾ treten die intensiven Pike des Azatropylium-Ions (C₈H₆N⁺) und seiner Folgeprodukte C₈H₅⁺ und C₈H₃⁺ auf. Strukturbeweisend ist wieder das NMR.-Spektrum (Tabelle 2).

Die Zuordnung der Signale für die Protonen des Butadienylrestes erfolgte anhand der chemischen Verschiebungen, der Multiplizität der Signale und von Entkopplungs-experimenten (siehe exper. Teil). Die Kopplungskonstante von 11 Hz für H(1) und H(2) bzw. H(3) und H(4) weist auf die *cis*-Konfiguration der beiden Doppelbindungen hin.

Tabelle 2. 100-MHz-NMR.-Spektrn von 1-*cis*,3-*cis*-4-Cyano-buta-1,3-dien-1-carbonsäure-azepid (**3**) (in CDCl₃) und 1-*cis*,3-*cis*-4-Cyano-buta-1,3-dien-1-carbonsäure-anilid (**4**) (in CD₃COCD₃)⁸⁾

		
3	4	
H(3)	8,17 (T; J _{3,4} ≈ J _{3,2} = 11 Hz)	8,55 (T; J _{3,4} ≈ J _{3,2} = 11 Hz)
H(2)	6,97 (T; J _{2,3} ≈ J _{2,1} = 11 Hz)	6,92 (T; J _{2,1} ≈ J _{2,3} = 11 Hz)
H(1)	6,35 (D; J _{1,2} ≈ 11 Hz)	6,40 (D; J _{1,2} = 11 Hz)
H(4)	5,51 (D; J _{4,3} ≈ 11 Hz)	5,83 (D; J _{4,3} = 11 Hz)

Mittels kalter Salzsäure (vgl. [7]) oder Erhitzen in *o*-Xylo (vgl. [7]) wurde **3** in das 1-*cis*-3-*cis*-Anilid **4** umgewandelt, dessen Struktur sich aus den spektralen Daten ableiten lässt (vgl. Tabelle 2 und exper. Teil). Durch Verkochen mit starker Lauge gab **3** ein Gemisch aus *cis,cis*- und *cis,trans*-Muconsäure⁹⁾ (infrarot-spektroskopische [8] und massenspektrometrische Evidenz), das bei der katalytischen Hydrierung Adipinsäure lieferte; beim Verkochen von **3** mit 2N Salzsäure resultierte Anilin.

Wurde **1** in *benzolischer* Lösung zuerst bestrahlt und anschliessend die Photolyse-lösung im Dunkeln mit Methanol behandelt, so isolierte man neben **1** und **3** zur Hauptsache den Carbaminsäure-methylester 1-*cis*,3-*cis*-**2**. Auch die Struktur dieser Verbindung folgte aus den spektralen Daten, namentlich dem NMR.-Spektrum (Tabelle 1). Beim Bestrahlen von **1** in Benzol/Methanol = 8/2 liess sich nur die Bildung der stereoisomeren Carbaminsäureester **2** nachweisen, in Benzol/Methanol = 49/1 hingegen entstanden das Azepin **3** und die Carbaminsäureester **2** nebeneinander.

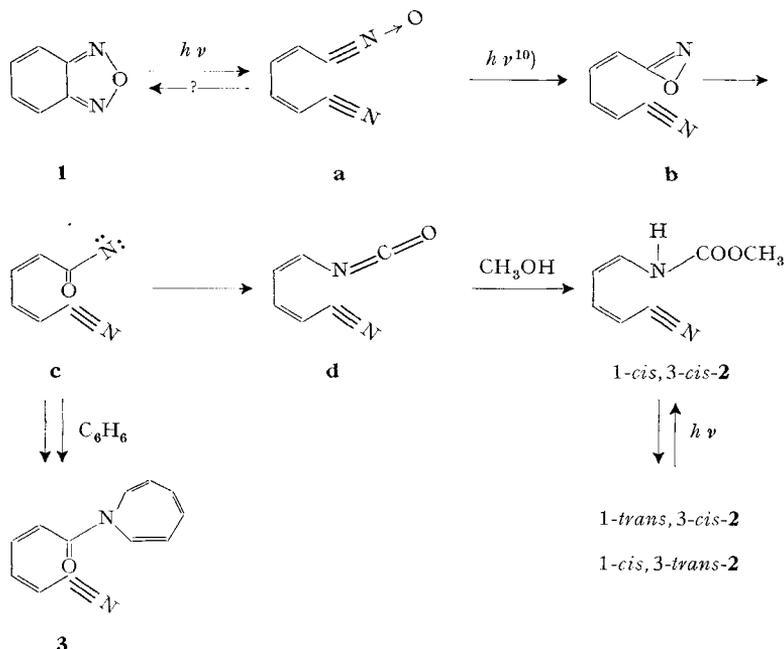
⁶⁾ 1-Methoxycarbonyl-azepine zeigen in Hexan-Lösung UV.-Maxima bei ca. 210 und 320–330 nm [6].

⁷⁾ Kein D-Einbau beim Erwärmen mit CH₃OD.

⁸⁾ Es sind nur die Signale des Butadienylrestes angegeben. Die Protonen des Azepinteiles erscheinen als M bei 6,5–5,75, die des Anilinkerns bei 7,75 und zwischen 7,5 und 6,95. Im übrigen gilt Bemerkung a) in Tabelle 1.

⁹⁾ *cis,cis*-Muconsäure geht schon beim Erhitzen mit Wasser in die *cis,trans*-Säure über [8].

Die beobachteten photochemischen Umwandlungen des Benzfurazans (**1**) lassen sich anhand des folgenden Reaktionsschemas rationalisieren:



Die gleichzeitige Bildung von **2** und **3** beim Bestrahlen von **1** in Benzol, gefolgt von Methanolzusatz im Dunkeln, zeigt die Intervention eines Acylnitrens **c** an. Die Reaktion des letzteren mit Benzol zu **3** findet eine Parallele in der Bildung von Äthoxycarboxyl- bzw. Cyano-azepin durch Reaktion von Äthoxycarboxylnitren (im Singulettzustand [9]) bzw. Cyanonitren mit Benzol [10].

Die Isomerisierung von Acylnitrenen zu Isocyanaten wurde schon früher postuliert [11] [12]; letztere werden auch als Zwischenprodukte für die Reaktion von Acylaziden mit Alkoholen zu Carbaminsäureestern angenommen [11]. In unserem Fall ist die Isomerisierung von **c** zu **d**, dem Vorläufer von 1-*cis*,3-*cis*-**2**, selbst in Benzol etwas rascher als die Umwandlung **c** → **3**¹¹⁾. In Benzol/Methanol = 8/2-Gemisch resultiert, wie erwähnt, nur der Carbaminsäureester.

Ein plausibler Vorläufer für das Acylnitren **c** ist das aus **1** photochemisch gebildete Nitril-nitriloxid **a** (vgl. [13]). Damit stimmt der kürzliche Befund überein, wonach bei Bestrahlung der benzolischen Lösung von Benzofurazan (**1**) in Gegenwart von Triäthylphosphit zu 80% 1-*cis*,3-*cis*-1,4-Dicyanobuta-1,3-dien neben wenig der *cis*,*trans*- und *trans*,*trans*-Isomeren resultiert [14] (vgl. [15]). Die Umwandlung **1** → **a** findet ferner Parallelen im photochemischen Verhalten von 1,2,5-Oxadiazolen [16] [17]; so gibt etwa 3,4-Diphenyl-1,2,5-oxadiazol bei der Bestrahlung in Äther Benzonnitril und – wahrscheinlich über das Benzonnitril-N-oxid – Phenylisocyanat [16]. Bei der Be-

¹⁰⁾ Oder Weiterreaktion der aus **1** gebildeten angeregten Form von **a**.

¹¹⁾ **d** wurde nicht als solches isoliert.

strahlung in Benzol wurde die Bildung der 2,3-dipolaren Additionsprodukte des Nitrils und des N-Oxids, nämlich von 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxadiazol und Diphenylfuroxan, beobachtet [17].

Das Entstehen von reaktiven Zwischenprodukten (**a**, **c**, **d**) bei der Bestrahlung von **1** ist sicher dafür verantwortlich, dass neben **2** und **3** in kleinen Mengen noch andere, bisher nicht identifizierte Produkte und harzartige Verbindungen entstehen (vgl. [14]).

Wir danken den Herren Dr. A. Englert (Basel) und Dr. T. Winkler (Zürich) für NMR-, Prof. M. Hesse für Massen- und H. Frohofer für IR.-Spektren sowie für Analysen. Die Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. UV.-Spektren in Äthanol. Angaben in nm (log ϵ). IR.-Spektren: Angaben in cm⁻¹. NMR.-Spektren bei 60 oder 100 MHz. Chemische Verschiebungen (Bereiche oder Signalzentren) in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan = 0. S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quartett, M = Multipllett. Massenspektren (MS.) an Atlas CH-4 oder CEC-21-110-B-Gerät. Angabe der Pike in m/e (%). Smp. auf Mettler FP-2-Gerät. Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer bei 40° Badtemperatur/12–14 Torr. Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel G (Merck) mit Benzol und Benzol/Essigester-Gemischen (bis zu 20% Essigester). Präparative DC. an 20 × 20 cm Platten mit 30 g Kieselgel HF₂₅₄ (Merck). Sprühreagens: alkalische Permanganat-Lösung. Präparative Chromatogramme an Kieselgel Merck (0,05–0,2 mm). Strahlungsquelle: Hg-Hochdrucklampe Philips Typ 93110 E. Photoreaktionen in Quarzküvetten unter Argon in Methanol (Merck p.a.) oder Benzol, das durch Aluminiumoxid (Woelm, neutral; Akt. I) filtriert worden war.

1. Benzfurazan (1). – Das Präparat wurde nach Zincke & Schwarz [18] hergestellt und durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol sowie durch Umkristallisationen aus Pentan gereinigt. Smp. 53–54°. IR. (CHCl₃): 1536 (>C=N–). NMR. (CDCl₃): 7,25–8,05 (M). MS.: 120 (M⁺, 100), 90 (83), 63 (42), 62 (9), 50 (9), 39 (44).

C₆H₄N₂O (120,11) Ber. C 60,00 H 3,36 N 23,33% Gef. C 59,88 H 4,35 N 23,08%

2. Bestrahlung in Methanol. – 2.1. *Bestrahlung und Aufarbeitung.* 600 mg **1** in 600 ml Methanol ($c = 8,3 \cdot 10^{-3} M$) wurden in zylindrischen Quarzgefässen von 50 ml Inhalt bei 10–12° (Kühlung) während 35 Min. bestrahlt. Nach dieser Zeit liess ein DC. die Bildung von zwei Photoprodukten mit Rf-Werten von 0,38 und 0,24 und von Harzen (neben Ausgangsmaterial) erkennen. Anschliessend wurde abgedampft und der braune Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Essigester = 4/1 chromatographiert. Zuerst wurden 20 mg unverändertes **1** eluiert.

Die zweite Fraktion (F-2), Rf-Wert = 0,38, gab nach zweimaliger Umkristallisation aus Benzol 70 mg (9,5%) schwach braune Kristalle vom unscharfen Smp. 124–130°. Dieses Gemisch von stereoisomeren N-(4-Cyano-but-1,3-dien-1-yl)-carbaminsäure-methylestern (**2**) zeigte folgende Daten: UV.: λ_{max} 296 (4,59). – IR. (KBr): 3289 (NH), 2208 (CN), 1739 und 1698 (relat. Intensität ca. 3:2; NH–CO–OCH₃), 1639 (C=C), 1508 («Amid-II»), 1129, 1048, 1006, 989, 944, 856, 846, 768, 735, 719 (konjug. $\begin{matrix} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{matrix}$, konjug. $\begin{matrix} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{matrix}$). – NMR. (CD₃COCD₃): 8,98 (breites S; NH), 5,0–7,95 (M; 4 Vinyl-H mit D (J = 11 Hz) bei 5,12 (\approx 0,8 H)), 3,75 (zwei sich überlagernde S; –OCH₃). – MS.: 152 (M⁺, 100), 120 (22), 107 (41), 92 (21), 79 (43), 78 (28), 66 (40), 59 (80). Mol.-Gew.: Ber. 152,0586, Gef. 152,058 \pm 0,0007.

C₇H₈N₂O₂ (152,06) Ber. C 55,25 H 5,30 N 18,41% Gef. C 55,78 H 5,29 N 18,35%

Aus dieser Fraktion vom Smp. 124–130° erhielt man durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol reines 1-trans,3-cis-**2** vom Smp. 164–165°. Es verhielt sich im DC. gleich wie die ursprüngliche Fraktion F-2. – UV.: λ_{max} 296 (4,53); λ_{min} 236 (3,19). – IR. (KBr): 3289 (NH), 2208 (CN), 1742 (–NHCOOCH₃), 1639 (C=C), 1508 («Amid-11»), 1129, 1046, 1005, 954, 856, 768, 735, 719 (breit, intensiv), keine trans-Bande. – NMR. (CD₃COCD₃): 9,1 (breites M; NH), 7,28 (D × D; J_{1,2} = 13,5 Hz; J_{1,NH} = 11 Hz; ca. 1/2 H(1)), 7,28 (D mit Feinaufspaltung; J_{1,2} = 13,5 Hz;

$J_{1,NH} \leq 1$ Hz; ca. 1/2 H(1), 7,07 (*T*-artiges $D \times D$); $J_{3,2} = 11,5$ Hz; $J_{3,4} = 10,8$ Hz; H(3), 6,25 ($D \times D$); $J_{2,1} = 13,5$ Hz; $J_{2,3} = 11,5$ Hz; H(2), 5,13 (D); $J_{4,3} = 10,8$ Hz; H(4), 3,72 (*S*; OCH₃). Entkopplungen: 9,1 \rightarrow 7,28 (D); $J_{1,2} = 13,5$ Hz; 6,25 \rightarrow *M* in 7 Region (Veränderung); 5,12 \rightarrow 7,07 (D); $J_{3,2} = 11,5$ Hz). In CD₃OD: kein NH; 7,23 (D); $J_{1,2} = 13,5$ Hz; H(1), 6,96 ($D \times D$); $J_{3,2} = 11,5$ Hz; $J_{3,4} = 11$ Hz; $J_{3,1} \approx 1$ Hz; H(3), 6,17 ($D \times D$); $J_{2,1} = 13,5$ Hz; $J_{2,3} = 11,5$ Hz; $J_{2,4} \approx 1$ Hz; H(2), 5,05 (D); $J_{4,3} = 11$ Hz; $J_{4,2} \approx 1$ Hz; H(4), 3,73 (*S*; OCH₃). — MS.: 152 (*M*⁺, 100), 121 (*M*⁺ - CH₃O, 18), 120 (*M*⁺ - CH₃OH, 20), 107 (*M*⁺ - CO₂-H, 43), 92 (*M*⁺ - CH₃OH-CO, 21), 79 (44), 78 (27), 66 (39), 59 (COOCH₃, 70).

Der Fraktion F-2 folgten nach zweimaligem Umlösen aus Benzol 60 mg (8,4%) der Fraktion F-3 (Rf-Wert = 0,24), schwach braune Kristalle vom unscharfen Smp. 152–157°. Auch hierbei handelte es sich um ein Gemisch von Stereoisomeren der Konstitution **2**. — UV.: λ_{max} 296 (4,57). — IR. (KBr): 3289, 2217, 1742 (schwach), 1704, 1642, 1511, 1175, 1092, 1046, 1022, 987, 945, 903, 862, 798, 758. — NMR. (CD₃COCD₃): 8,98 (breites *S*; NH), 5,1–7,7 (4 Vinyl-H mit D ($J = 16$ Hz) bei 5,3 ($\approx 0,8$ H), 3,72 (*S*; OCH₃). — MS.: 152 (*M*⁺, 100), 121 (20), 120 (20), 107 (40), 92 (21), 79 (45), 78 (28), 66 (40), 59 (70).

C₇H₈N₂O₂ (152,05) Ber. C 55,25 H 5,30 N 18,41% Gef. C 55,95 H 5,30 N 18,68%

2.2. *Photochemische Umwandlung F-2 \rightleftharpoons F-3*. Je eine Probe von F-2 und F-3 wurde in Methanol oder Benzol 30 Min. bestrahlt. Die DC.-Analyse zeigte, dass F-2 und F-3 ineinander übergehen (Mengenverhältnis ca. 1:1).

2.3. *Umwandlung von F-2 in N,N'-Diacetyl-1,5-diaminopentan*. 39 mg F-2 wurden in 6 ml Eisessig mit 35 mg PtO₂ bei Raumtemperatur hydriert. Nach der Aufnahme von 4,01 Mol-Äqu. H₂ kam die Hydrierung zum Stillstand. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde eingedampft und der Rückstand mit 15 ml 2*N* HCl 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde unter Kühlung mit einem starken Überschuss von 20-proz. Natronlauge versetzt und die Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Der eingedampfte Ätherauszug wurde mit 1 ml Acetanhydrid erwärmt. Nach dem Abdampfen wurde das Rohprodukt mit Benzol/Essigester durch präparative DC. gereinigt. Das langsamer laufende der beiden Produkte wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert (11 mg). Smp. 127–128°. Die Substanz erwies sich auf Grund des Misch-Smp. und des IR.-Spektrums (KBr) als identisch mit N,N'-Diacetyl-1,5-diaminopentan [19].

3. *Bestrahlung in Benzol*. — 850 mg Benzofurazan (**1**) in 850 ml Benzol ($c = 8,3 \cdot 10^{-3}$ M) wurden wie unter 2. beschrieben 20 Min. bestrahlt. Nach dem Eindampfen hat man den rotbraunen, harzigen Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Essigester = 9/1 chromatographiert. Nach 70 mg **1** wurde ein orangefarbenes Hauptprodukt eluiert, das zweimal aus Methylenechlorid/Äther umkristallisiert wurde (210 mg; 16,5%); Smp. 121–122°. Es handelt sich um 1-*cis*,3-*cis*-4-Cyano-butal-1,3-dien-1-carbonsäure-azepid (**3**). — UV.: λ_{max} 220 (3,98), 262 (4,36), 335 (3,73); λ_{min} 230 (3,90), 300 (3,65); Schulter 370 (3,55). — IR. (KBr): 3401 (NH), 2222 (CN), 1645 (—CO—N<), 1613, 1567 (C=C), 1443, 1193, 1166, 1081, 1014, 851, 830, 819, 798, 769, 751, 719; keine *trans*-Banden. — NMR. (CDCl₃): 8,17 (*T* \times *D*; $f = 11$ Hz; H(3)), 6,97 (*T* \times *D*; $f = 11$ Hz; H(2)), 6,35 ($D \times T$; $f = 11$ Hz; H(1)); die Region 6,5–6,1 enthält ausser H(1) noch 3 H des Azepinringes als *M*; 6,1–5,75 (*M*; 3 H des Azepinringes), 5,51 ($D \times T$; $f = 11$ Hz; H(4)). Die Feinaufspaltung beträgt ≈ 1 Hz; Einstrahlung bei 5,5 ppm verändert das *T* bei 8,17 ppm zu einem *D*, und Einstrahlung bei 8,17 verändert das *D* bei 5,5 ppm in ein *S*. Gekoppelt miteinander sind ferner Signale bei 6,5–6,1 ppm mit dem *T* bei 6,97 ppm, sowie die beiden *T* miteinander. — MS.: 198 (*M*⁺, 13), 92 (C₆H₆N⁺, 100), 78 (7), 65 (52), 51 (11), 39 (21). Keine D-Inkorporierung mit CH₃OD.

C₁₂H₁₆N₂O (198,22) Ber. C 72,71 H 5,09 N 14,13% Gef. C 72,96 H 5,30 N 14,30%

3.1. *1-cis,3-cis-4-Cyano-butal-1,3-dien-1-carbonsäure-anilid (4) aus dem Azepid*. — 3.1.1. *Durch Säure*: 15 mg **3** liess man in 5 ml 2*N* methanolischer Salzsäure 15 Min. bei 20° stehen. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand durch präparative DC. mit Benzol/Essigester 4/1 gereinigt. Nach Umlösen aus Aceton/Hexan erhielt man 12 mg (80%) leicht gelb gefärbter Plättchen vom Smp. 116–117°. — UV.: λ_{max} 262 (4,36), 315 (4,09); λ_{min} 292 (4,02). — IR. (KBr): 3311 (NH), 2212 (CN), 1681 (CO—NH), 1640 (Schulter), 1603, 1563, 1536, 1499, 1488 (Schulter), 1445, 1179, 1072, 1025, 998, 961, 900, 824, 774, 755, 747, 699, 689; Acetanilid (KBr) zeigt Banden bei 1664, 1599, 1553, 1501, 1486 (Schulter), 1433. — NMR. (CD₃COCD₃): 9,55 (breites *S*; NH), 8,55 (*T* \times *D*; $f = 11$ Hz; H(3)), 7,75 (*D* mit Feinaufspaltung; $J \approx 8$ Hz; H(2') + H(6')), 7,5–6,95 (*M*; H(3') + H(4')

+ H(5') + Teil eines T des H(2)); 6,92 ($T \times D$; $J = 11$ Hz; H(2)); die Region 7,5–6,5 entspricht 4 H; 6,40 ($D \times T$; $J = 11$ Hz; H(1)), 5,83 ($D \times T$; $J = 11$ Hz; H(4)). Die Feinaufspaltung beträgt ca. 1 Hz. Einstrahlung in das T bei 8,55 ppm wandelt das D bei 5,83 in ein S um, bzw. Einstrahlung bei 5,8 das T bei 8,55 in ein D. Einstrahlung bei 6,4 ppm verändert die Signale bei 8,55 ppm und 5,83 ppm nicht, wohl aber das bei 6,9 ppm. Ferner wurde noch die direkte Kupplung der beiden T durch Einstrahlung bei 6,9 ppm aufgezeigt. – MS.: 198 (M^+ , 47), 197 (6), 168 (6), 167 (6), 158 (21), 146 (10), 120 (7), 106 (39), 93 (100), 78 (32), 77 (18), 60 (14), 50 (30). Mit CH_3OD wird ein D eingeführt: $M^+ = 199$.

3.1.2. *Durch Erhitzen*: 10 mg **3** in 1 ml *o*-Xylol hat man im Hochvakuum 3 Std. auf 190° erhitzt. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Produkt wurde mit Hilfe der präparativen DC. (Benzol/Essigester = 4/1) gereinigt und aus Aceton/Hexan umkristallisiert. Smp. und Misch-Smp. mit **4** aus 3.1.1: $116\text{--}117^\circ$. Auch im DC. waren beide Präparate gleich.

3.2. *Verseifung von 3 zu Muconsäure*. 30 mg Photoprodukt **3** erhitzte man 3 Std. mit 20-proz. Kalilauge unter Rückfluss. Unter Kühlung wurde mit konz. Salzsäure deutlich kongosauer gestellt und die Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Rückstand wurde zweimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert: Smp. $181\text{--}186^\circ$ (14 mg; 66%). Rf-Wert (*Whatman*-Papier 1; Äthanol/konz. Ammoniak/ $\text{H}_2\text{O} = 20/1/4$) = 0,33₂. Unter denselben Bedingungen zeigte *trans,trans*-Muconsäure den Rf-Wert = 0,31₆. – IR. (KBr): 3390, 2915, 2632, 1684, 1631, 1600, 1420, 1312, 1280, 1245, 1212, 1100, 1017, 980, 935, 889, 836, 750, 694. Die Banden bei 1245 und 836 sind charakteristisch für die *cis,cis*-, diejenigen bei 889 und 750 für die *cis,trans*-Muconsäure, vgl. [8]. IR. (KBr) von *trans,trans*-Muconsäure: 3390, 2907, 2632, 1681, 1634, 1613, 1418, 1319, 1274, 1186, 1145, 1019, 930, 862, 713. Charakteristische Banden: 1019 und 862, vgl. [8]. – MS. des Abbauproduktes: 142 (M^+ , 8), 124 (5), 97 (100), 96 (24), 83 (20), 79 (14), 69 (16), 55 (44), 51 (24), 41 (30), 27 (33). MS. von *trans,trans*-Muconsäure: 142 (M^+ , 29), 124 (6), 97 (100), 96 (12), 83 (4), 79 (14), 69 (16), 68 (9), 55 (12), 51 (23), 41 (27), 27 (72).

3.2.1. *Hydrierung des Gemisches der stereoisomeren Muconsäuren zu Adipinsäure*: 10 mg Hydrolyseprodukt von **3** (3.2.) in 4 ml Eisessig wurden mit 15 mg Platinoxid bei 25° hydriert. Aufnahme 1,82 Mol-Äqu. H_2 . Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen wurde der Rückstand zweimal aus Eisessig umkristallisiert: Smp. $151\text{--}152^\circ$ (6 mg; 60%). Misch-Smp. und IR.-Spektrum zeigten die Identität mit Adipinsäure an.

3.2.2. *Anilin aus 3*. 11 mg **3** wurden mit 10 ml 2N Salzsäure 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 20-proz. Natronlauge alkalisch gestellt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde nach Sättigen mit Kochsalz mit Äther extrahiert und der Äther sorgfältig abgedampft. Gas-chromatographisch bestand der Rückstand zur Hauptsache aus Anilin; nach Umsatz mit Essigsäureanhydrid wurde das erhaltene Acetanilid durch Misch-Smp. und IR.-Spektrum mit einem authentischen Präparat identifiziert.

3.3. *1-cis-3-cis-N-(4-Cyano-buta-1,3-dien-1-yl)-carbaminsäure-methylester (2)*. 100 mg Benzofurazan (**1**) in 100 ml Benzol wurden mit einer Hg-Hochdrucklampe (*Philips* Q 60) bei $10\text{--}12^\circ$ 30 Min. bestrahlt. Im Dunkeln wurde mit 100 ml Methanol versetzt, 19 Std. bei 20° stehengelassen und dann noch 4 Std. auf 40° erwärmt. Nach dem Eindampfen wurde an Kieselgel mit Benzol/Essigester = 8/2 chromatographiert, wobei zunächst 8 mg Ausgangsmaterial, dann 25 mg 1-*cis*, 3-*cis*-4-Cyano-buta-1,3-dien-1-carbonsäure-azepid (**3**) und schliesslich 15 mg des im Titel genannten Carbaminsäureesters isoliert wurden. Smp. nach zweimaligem Umlösen aus Benzol $159\text{--}160^\circ$. – IR. (KBr): 3333 (NH), 2220 (CN), 1739, 1706 (NHCOCH_3), 1642 (C=C), 1511 («Amid-II»), 1175, 1094, 1020, 990, 948, 903, 800, 759 (breit, intensiv). – NMR. (CD_3COCD_3): 9,0 (breites M; NH), 7,5 ($T \times D$; $J_{3,2} = 12$ Hz; $J_{3,4} = 11$ Hz; $J_{3,1} \approx 1$ Hz; H(3)), 6,92 (T mit Feinaufspaltung; $J_{1,2} = 9$ Hz; $J_{1,\text{NH}} \approx 9\text{--}11$ Hz; H(1)), 5,68 ($Q \times D$; $J_{2,3} = 12$ Hz; $J_{2,1} = 9$ Hz; $J_{2,4} \approx 1$ Hz; H(2)), 5,23 ($D \times Q$; $J_{1,3} = 11$ Hz; $J_{4,1} \approx 1,5$ Hz; $J_{4,2} \approx 1$ Hz; H(4)), 3,72 (S; OCH_3). Entkopplungen: 9,0 \rightarrow 6,92 (D mit Feinaufspaltung; $J_{1,2} = 9$ Hz); 7,5 \rightarrow 5,68 (D mit Feinaufspaltung) + 5,23 (S mit Feinaufspaltung); 6,9 \rightarrow 5,68 (D ; $J_{2,3} = 12$ Hz). In (CD_3OD): Kein NH, 7,36 ($T \times D$; $J_{3,2} = 12$ Hz; $J_{3,4} = 11$ Hz; $J_{3,1} \approx 1$ Hz; H(3)), 6,90 (D mit Feinaufspaltung; $J_{1,2} = 9$ Hz; H(1)), 5,66 ($Q \times D$; $J_{2,3} = 12$ Hz; $J_{2,1} = 9$ Hz; $J_{2,4} \approx 1$ Hz; H(2)), 5,20 ($D \times Q$; $J_{4,3} \approx 1$ Hz; $J_{4,2} \approx 1$ Hz; $J_{4,1} \approx 1,5$ Hz; H(4)), 3,78 (S; OCH_3). – MS.: 152 (M^+ , 95), 120 (100), 107 (43), 92 (84), 78 (66), 66 (64), 59 (87).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (152,06) Ber. C 55,25 H 5,30 N 18,41% Gef. C 55,12 H 5,40 N 18,46%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Märky, Th. Doppler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Chimia* 23, 230 (1969).
 [2] G. S. Reddy, J. H. Goldstein & L. Mandell, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1300 (1961).
 [3] I. D. Rae, *Austral. J. Chemistry* 19, 1983 (1966); vgl. K. L. Henold, *Chem. Commun.* 1970, 1340.
 [4] H. Suhr, «Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie», S. 128, 130, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1965.
 [5] J. Streith & J. M. Gassal, *Bull. Soc. chim. France* 1969, 2175.
 [6] L. A. Paquette & D. E. Kuhla, *Tetrahedron Letters* 1967, 4517.
 [7] K. Hafner, *Angew. Chem.* 75, 1041 (1963); *ibid.* Intern. Ed. 3, 165 (1964).
 [8] J. A. Elvidge, R. P. Linstead, B. A. Orkin, P. Sims, H. Baer & O. B. Pattison, *J. chem. Soc.* 1950, 2228; J. A. Elvidge, R. P. Linstead, P. Sims & B. A. Orkin, *ibid.* 1950, 2235; J. A. Elvidge, R. P. Linstead & J. F. Smith, *ibid.* 1953, 708.
 [9] W. Lwowski & R. L. Johnson, *Tetrahedron Letters* 1967, 891.
 [10] F. D. Marsh & H. E. Simmons, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3529 (1965).
 [11] H. E. Baumgarten & A. Staklis, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1141 (1965).
 [12] R. Puttner & K. Hafner, *Tetrahedron Letters* 1964, 3119.
 [13] G. Just & W. Zehetner, *Tetrahedron Letters* 1967, 3389.
 [14] T. Mukai & M. Nitta, *Chem. Commun.* 1970, 1192.
 [15] Altaf-ur-Rahman & A. J. Boulton, *Chem. Commun.* 1968, 73.
 [16] T. S. Cantrell & W. S. Haller, *Chem. Commun.* 1968, 977.
 [17] T. Mukai, T. Oine & A. Matsubara, *Bull. chem. Soc. Japan* 42, 581 (1969).
 [18] Th. Zincke & Ph. Schwarz, *Liebigs Ann. Chem.* 307, 28 (1899).
 [19] A. Ladenburg, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 2956 (1885).

82. Neue Alkaloide aus *Adhatoda vasica* Nees

von S. Johne und D. Gröger

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Institut für Biochemie der Pflanzen, Halle/Saale,

und M. Hesse

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich¹⁾

Herrn Prof. Dr. h. c. mult. K. Mothes zum 70. Geburtstag gewidmet

(6. II. 71)

Summary. In addition to the known alkaloid peganine (1) from young plants of the *Acanthacea Adhatoda vasica*, the base anisotinic (7) and the three new alkaloids vasicoline (4), adhatodine (5), and vasicolinone (6) were isolated and analysed. Mainly on the basis of spectral properties (UV., IR., NMR, and mass spectrometry) the structures were assigned. By atmospheric oxygen the bases vasicoline and adhatodine are oxidized in position 7; it is therefore remarkable that these bases are present as such in the plant.

Aus der *Acanthaceae Adhatoda vasica* Nees sind bisher die drei Chinazolin-Alkaloide Peganin (Vasicin) (1) [2] [3], Vasicinon (2) [4] und 6-Hydroxypeganin (3) [5] isoliert worden. Das von *Rajagopalan et al.* [6] isolierte «Vasicinol» erwies sich nach Untersuchungen von *Bhatnager et al.* [7] als identisch mit 3. Kürzlich berichteten *Ikram*

¹⁾ 142. Mitteilung über Alkaloide (Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich); 141. Mitteilung: [1].