

occurred during the glc analyses²⁾. The methodological importance of this finding is obvious³⁾ ⁴⁾.

BIBLIOGRAPHY

- [1] C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Mikita & W. W. Wells, J. Amer. chem. Soc. 85, 2497 (1963).
- [2] J. Kagan, Tetrahedron Letters, 1966, 6097.
- [3] D. A. Harrison, R. N. Schwartz & J. Kagan, J. Amer. chem. Soc. 97, 5793 (1970).
- [4] D. A. Harrison & J. Kagan, in preparation.
- [5] K. F. Cohen, J. T. Pinhey & R. J. Smith, Tetrahedron Letters, 4729 (1968).
- [6] J. A. Gustafsson, R. Ryhage, J. Sjövall & R. M. Moriarty, J. Amer. chem. Soc. 91, 1234 (1969); D. J. Harvey, M. G. Horning & P. Vourous, J. chem. Soc., D 1970, 898; G. A. Razuvaev, N. S. Vasileiskaya, D. V. Muslin, N. N. Vavilina & S. N. Uspenskaya, Zh. Org. Khim. 6, 980 (1970).
- [7] A. J. Ashe, III, Tetrahedron Letters 1970, 2105; H. Schmidbaur & W. Tronich, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 220 (1968); M. A. Cook, C. Eaborn & D. R. M. Walton, J. Organometal. Chem. 24, 301 (1970).

- ²⁾ The increased lability of the hemiacetal TMS ethers in this series compared to that of the glucopyranosides may result from their benzylic character. However, it is not known whether the epimerization results from initial C—O or O—Si bond breaking.
- ³⁾ For inter- and intra-molecular migrations of trimethylsilyl groups upon electron impact see [6].
- ⁴⁾ For migration of trimethylsilyl groups under mild conditions see [7].

164. Die Photolyse von Anthranilen in saurer Lösung; Vergleich mit der photochemischen und thermischen Zersetzung entsprechender 2-Azido-acylbenzole in saurer Lösung¹⁾

Vorläufige Mitteilung²⁾

von Th. Doppler³⁾, H.-J. Hansen und H. Schmid

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(12. VI. 72)

Summary. Anthranils **1a, b**, **4** und **5** yield on irradiation in conc. sulfuric acid 2-amino-5-hydroxy-acylbenzenes **2a, b**, **6** and **7** which are isolated mainly as their acetates. Small amounts of 2-amino-3-hydroxy-acylbenzenes **3a** and **3b** are formed as by-products (*cf.* tables 1 and 2). Similar results were obtained when the corresponding 2-azido-acylbenzenes were decomposed thermally in conc. sulfuric acid (*cf.* tables 1 and 2). 3,5-Dimethylantranil (**8**) forms, on irradiation in sulfuric acid and subsequent acetylation, 2-acetamino-5-acetoxy-6-methylacetophenone (**6**) and 2-acetamino-5-acetoxymethyl-acetophenone (**10**). The same compounds were obtained from the thermal decomposition of 2-azido-5-methyl-acetophenone (**19**) in sulfuric acid.

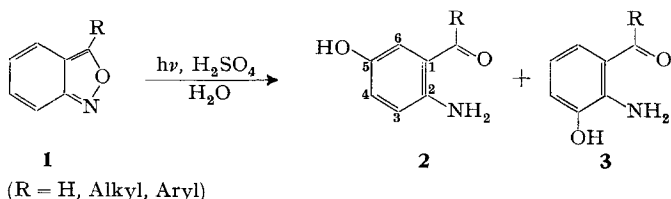
Vor kurzem wurde berichtet, dass Anthranile **1** bei der Bestrahlung in stark schwefelsaurer Lösung mit einer Quecksilberhochdrucklampe 2-Amino-5-hydroxy-acylbenzole **2** liefern [2] [3]. In geringer Menge werden daneben auch 2-Amino-3-hydroxy-acylbenzole **3** gefunden [3]. Bei der Bestrahlung in konz. Salzsäure entstehen die entsprechenden 5-Chlorverbindungen [2]. Ähnlich wie Anthranile verhalten sich

¹⁾ 23. Mitteilung über Photoreaktionen; 22. Mitteilung: [1].

²⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

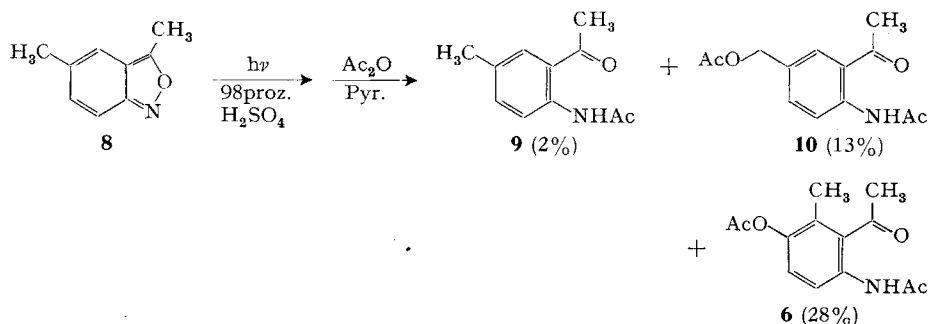
³⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

auch 2-Alkyl-indazole sowie 1-Alkyl-indazole und Benzisoxazole bei Bestrahlung in saurer Lösung [3].



Analog wie die erwähnten Anthranile [2] [3] lassen sich auch 3,4- und 3,7-Dimethylantranil (**4** bzw. **5**) in 98proz. Schwefelsäure photolysieren⁴⁾: **4** gibt nach acetylierender Aufarbeitung in 67proz. Ausbeute 2-Acetamino-5-acetoxy-6-methylacetophenon (**6**)⁵⁾ und **5** in 55proz. Ausbeute 2-Amino-5-acetoxy-3-methylacetophenon (**7**) (vgl. Tab. 1).

Ein anderes Produktmuster wird bei der Bestrahlung von 3,5-Dimethylantranil (**8**) in 98proz. Schwefelsäure und acetylierender Aufarbeitung beobachtet.



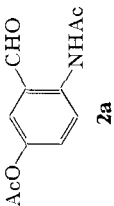
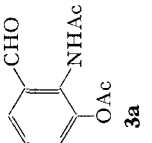
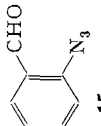
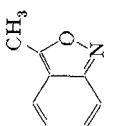
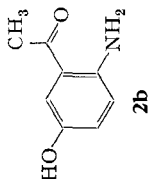
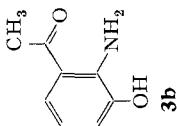
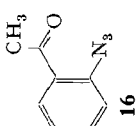
Als Hauptprodukt wird das auch bei der Bestrahlung von **4** gebildete 2-Acetamino-5-acetoxy-6-methylacetophenon (**6**) in 28proz. Ausbeute erhalten. Daneben isoliert man in 13proz. Ausbeute 2-Acetamino-5-acetoxymethylacetophenon (**10**) sowie geringe Mengen des Reduktionsproduktes 2-Acetamino-5-methylacetophenon (**9**). Für die Bildung der Photoprodukte wird angenommen, dass die protonierten, angeregten Anthranile durch heterolytische Spaltung der O,N-Bindung in Arylazoniumionen übergehen, die mit dem Hydrogensulfation bevorzugt in *p*-Stellung zum Stickstoff abreagieren [2] [3]. Bei der Aufarbeitung werden die Phenylhydrogensulfate hydrolysiert. Die resultierenden, freien Phenole hat man in der Regel in acetylierter Form isoliert.

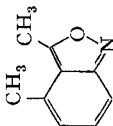
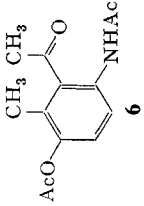
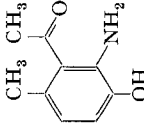
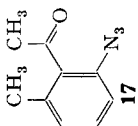
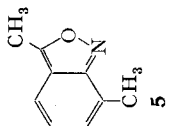
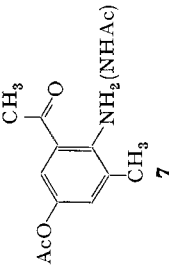
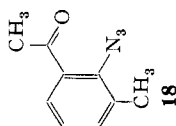
Die bei der Photolyse von **8** beobachteten Produkte werden sehr wahrscheinlich ebenfalls über ein entsprechendes Azeniumion **11** gebildet (vgl. Schema 1). Vorläufer für **10** ist dabei sicher das Imino-chinomethan **12**, das nukleophil an der Methylen-

⁴⁾ Alle Bestrahlungen erfolgten mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Q600) in Quarzgefäßen unter Argon bei 11–15°. Die Eduktkonzentrationen betrugen 2–3 × 10^{−2} Mol/l, die Bestrahlungsdauer 1–6 Std. Die Ausbeuten beziehen sich auf isoliertes und gereinigtes Material.

⁵⁾ Die Photoprodukte zeigten korrekte Analysen und Spektren, die in Einklang mit ihren Strukturen stehen. Die spektralen Daten werden in der ausführlichen Publikation angegeben und diskutiert.

Tabelle 1. *Bestrahlung einiger Anthranile in 98proz. Schwefelsäure und thermische und photochemische Zersetzung entsprechender 2-Azido-acylbenzole in Schwefelsäure*

Edukt	Lösungsmittel	Reaktionsweise	p-Produkt	Ausbeute ^{a)}	o-Produkt	Ausbeute ^{a)}
 1a	H ₂ SO ₄ 98proz.	hν	 2a	82 ^{b)}	 3a	2 ^{b)}
 15	H ₂ SO ₄ 98proz.	Δ	—, —, —	28 ^{b)}	—, —, —	2 ^{b)}
 1b	H ₂ SO ₄ 98proz.	hν	 2b	87	 3b	6
 16	H ₂ SO ₄ 98proz.	Δ	—, —, —	67	—, —, —	9
—, —, —	Dioxan/H ₂ O/H ₂ SO ₄ 3:3:1	hν	—, —, —	21	—, —, —	3

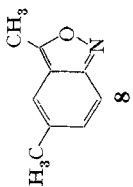
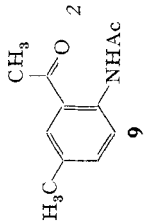
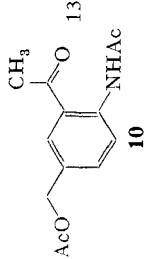
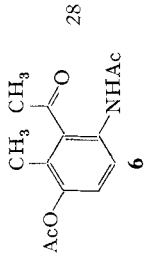
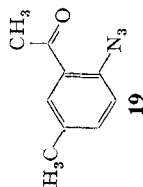
	H_2SO_4 98proz.	hr		67 ^{b)}		Spuren ^{c)}
	H_2SO_4 98proz.	Δ	—, —, —	63 ^{b)}	—, —, —	Spuren ^{c)}
	H_2SO_4 98proz.	hr		55 ^{b)}	—	—
	H_2SO_4 98proz.	Δ	—, —, —	62 ^{b)}	—	—

a) Ausbeuten in Prozent bezogen auf eingesetztes Material.

b) Nach acetylierender Aufarbeitung.

c) Rf-Evidenz bei Dünnschicht-Chromatographie (DC.) vor Acetylierung ($\text{Rf}(\text{o-Produkt}) > \text{Rf}(\text{p-Produkt})$).

Tabelle 2. Photochemische Reaktion des 3,5-Dimethylanthranils (**8**) in 98proz. Schwefelsäure; thermische und photochemische Zersetzung des 2-Azido-5-methylacetophenons (**19**) in Schwefelsäure

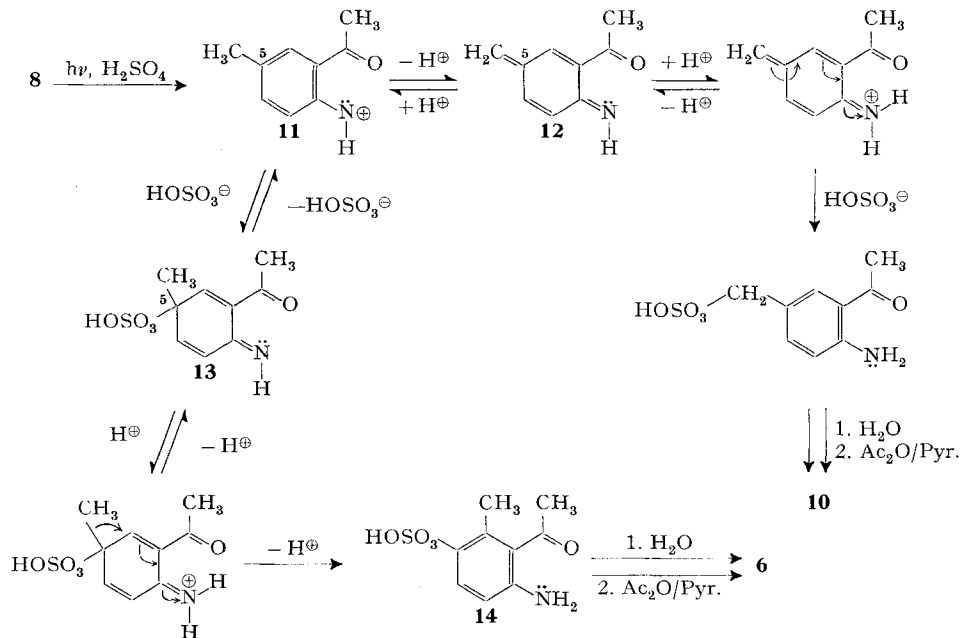
Edukt	Lösungsmittel	Reaktionsweise	Reduktionsprodukt	Ausbeute ^{a)}	Benzylisches Produkt	Ausbeute ^{a)}	Umlagerungsprodukt	Ausbeute ^{a)}
 8	H ₂ SO ₄ 98proz.	hν	 9	2	 10	13	 6	28
 19	H ₂ SO ₄ 98proz.	Δ	—, —, —	6	—, —, —	13	—, —, —	6
—, —, —	Dioxan/H ₂ O/ H ₂ SO ₄ 3:3:2	hν	—, —, —	25	—, —, —	1	—, —, —	2
—, —, —	Acetonitril/ H ₂ O/H ₂ SO ₄ 3:3:2	hν	—, —, —	32	—, —, —	Spuren ^{b)}	—, —, —	Spuren ^{b)}
—, —, —	H ₂ O/H ₂ SO ₄ ^{c)} 3:1	hν	—, —, —	37	—, —, —	Spuren ^{b)}	—, —, —	Spuren ^{b)}

a) Ausbeuten in Prozent bezogen auf eingesetztes Material nach acetylierender Aufarbeitung.

b) Ausschliesslich DC.-Evidenz.

c) **19** löst sich nicht in verd. wäss. Säure. Die inhomogene Mischung wurde während der Bestrahlung durch einen kräftigen Argonstrom und magnetisch gerührt.

Schema 1



gruppe angegriffen wird. Vergleichbare Reaktionen sind bei *o*- und *p*-Chinomethanen bekannt [4]. Andererseits kann aus der *p*-Iminochinolverbindung **13** unter Methylgruppenwanderung das Phenylhydrogensulfat **14** entstehen, aus dem dann **6** resultiert (vgl. hierzu [5]).

Arylazoniumionen treten bei der säurekatalysierten thermischen Zersetzung von Arylaziden auf (vgl. [6] und dort zitierte Literatur). Wie die in Tab. 1 und 2 aufgeführten Versuche der Zersetzung der den Anthranilen entsprechenden 2-Azido-acylbenzole **15** bis **19** in 98proz. Schwefelsäure unter Eiskühlung zeigen, erhält man ein sehr ähnliches Produktmuster wie bei der Photoreaktion der Anthranile in 98proz. Schwefelsäure. Demnach sind Arylazoniumionen sehr wahrscheinlich auch die Zwischenprodukte der Photolyse der Anthranile in saurer Lösung⁶⁾.

Auch bei der Photolyse von 2-Azidoacetophenon (**16**) in 9,4*N* Schwefelsäure in Wasser/Dioxan 1:1 (im Dunkelversuch tritt keine Reaktion ein) erhält man zur Hauptsache das *p*-Substitutionsprodukt **2b** und daneben das entsprechende *o*-Produkt **3b** (vgl. Tab. 1). Anders verhält sich 2-Azido-5-methylacetophenon (**19**). Bei der Bestrahlung in 9,4*N* Schwefelsäure in Dioxan/Wasser, Acetonitril/Wasser bzw. Wasser allein erhält man fast ausschliesslich das Reduktionsprodukt **9** (vgl. Tab. 2), während die Verbindungen **6** und **10** nur in geringen Mengen auftreten. Wir nehmen an, dass die bei der Bestrahlung von **8** bzw. der thermischen Zersetzung von **19** in

⁶⁾ Die Photolyse von Anthranilen in protischen Lösungsmitteln scheint primär Arylazene zu liefern [7], die zu Azepinverbindungen weiterreagieren. Die den Anthranilen entsprechenden 2-Azido-acetophenone ergeben bei der Bestrahlung in protischen Lösungsmitteln zur Hauptsache dieselben Produkte [8].

98proz. Schwefelsäure auftretenden Substitutionsprodukte aus dem entsprechenden Singulettazaniumion entstehen, während das Reduktionsprodukt **9** aus dem entsprechenden Triplettazaniumion folgt (vgl. [9]).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. Jackson, R. Hug, H.-J. Hansen & H. Schmid, Israel J. Chem. 10, (1972); im Druck.
- [2] E. Giovannini, J. Rosales & B. de Souza, Helv. 54, 2111 (1971).
- [3] M. Georgarakis, Th. Doppler, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, Helv. 54, 2916 (1971).
- [4] A. B. Turner, Quart. Rev. 18, 347 (1964); vgl. auch M. Fischer, Chem. Ber. 102, 3495 (1969).
- [5] E. Bamberger & J. Brun, Helv. 6, 935 (1923); siehe auch B. Miller, in B. S. Thyagarajans «Mechanisms of Molecular Migrations», Interscience Publishers, New York 1968, Vol. 1, S. 247.
- [6] R. A. Abramovitch & E. P. Kyba in S. Patai «The Chemistry of the Azido Group», Interscience Publishers, New York 1971, S. 221; P. A. S. Smith, «Open Chain Nitrogen Compounds», W. A. Benjamin, Inc., New York 1966, Vol. 2, S. 225.
- [7] M. Ogata, H. Kanō & H. Matsumoto, Chem. Commun. 1968, 397; M. Ogata, H. Matsumoto & H. Kanō, Tetrahedron 25, 5205 (1969).
- [8] M. A. Berwick, J. Amer. chem. Soc. 93, 5780 (1971).
- [9] P. G. Gassman & R. L. Cryberg, J. Amer. chem. Soc. 91, 5176 (1969); P. G. Gassman, Accounts chem. Res. 3, 26 (1970).

165. Coleon D, ein Diterpen aus *Coleus aquaticus* Guercke mit *trans*-A/B-6,7-Dioxostruktur

von P. Rüedi¹⁾ und C. H. Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(27. V. 72)

Summary. Coleon D, C₂₀H₂₆O₆ a new orange red diterpenoid hydroquinone has been isolated from the yellow glands on the leaves and inflorescences of *Coleus aquaticus* Guercke (*Labiatae*). Its structure has been determined as 11,12,14,16-tetrahydroxy-5 α -abieta-8,11,13-trien-6,7-dion (**1**). Therefore it is a tautomer of Coleon C (**2**). Coleon D is the precursor of Coleon C.

Als Coleon D hatten wir einen orangeroten Begleitfarbstoff von Coleon C (**2**) bezeichnet, welcher bei der chromatographischen Trennung der Gesamtfarbstoffe aus Blättern und Infloreszenzen von *Coleus aquaticus* Guercke (*Labiatae*) nachgewiesen wurde [1]. Die nähere Untersuchung hat nun gezeigt, dass ihm Struktur **1** zukommt.

Coleon D ist noch bedeutend labiler als Coleon C. Seine Reindarstellung gelang erst nach zahlreichen Versuchen. Wir können kein wirklich reproduzierbares Verfahren für seine Isolierung angeben; mehrere, möglichst gleich ausgeführte Aufarbeitungen führten durch spontane Zersetzung zu zahlreichen neuen Produkten, die nicht identifiziert werden konnten (darunter vermutlich Coleon C). Die Trennung der beiden im Extrakt enthaltenen Coleone erfolgt zwar leicht an Kieselgel (gelbe, etwas rascher wandernde Zone von Coleon C und nachfolgende, orangerote Zone von Coleon D) oder Polyamid, Gips, Sephadex LH-20 oder in einer *Craig*-Verteilung, jedoch bot die Kristallisation wegen der Labilität der Molekel grosse Schwierigkeiten.

¹⁾ Aus der geplanten Dissertation P. Rüedi, Universität Zürich.