

4-(3'-Methylmercapto-4'-carbmethoxy-5'-aminopyrazol-1'-yl)-5,6,7,8-tetrahydrobenzothieno-(2,3-d)pyrimidine (**4**)

A mixture of 0.22 g 4-hydrazino-5,6,7,8-tetrahydrobenzothieno(2,3-d)pyrimidine and 0.2 g **B** in ethanol was refluxed for 3 h and cooled. The precipitate thus obtained was washed with little ethanol and finally crystallised from ethanol, m. p. 163°C, M^+ 375. $C_{16}H_{17}N_5O_2S_2$ (375) Calcd.: C 51.2 H 4.5 N 18.7 Found: C 51.5 H 4.2 N 18.6.

References

- 1 K. Nag and S. Joardar, Inorg. Chim. Acta 14, 133 (1975).
- 2 D. J. Beaver, D. P. Roman and P. J. Stoffel, J. Am. Chem. Soc. 79, 1236 (1957).
- 3 A. Goth and F. J. Robinson, J. Pharmacol. Exp. Ther. 93, 430 (1948).
- 4 V. J. Ram, H. N. Pandey and L. Mishra, Arch. Pharm. (Weinheim) 312, 586 (1979).
- 5 R. Gompper and H. Schaefer, Chem. Ber. 100, 591 (1967).
- 6 R. Gompper and W. Töpel, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).

[Ph 160]

Kurzmitteilung

Neue Benzodioxinderivate****)

Piroska Kertész*)**) und Johannes Reisch***)

Institut für Pharmazeutische Chemie**) Semmelweis Medizinische Universität, H 1088 Budapest, Puskin u. 11–13, Ungarn und

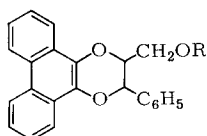
Institut für Pharmazeutische Chemie****) Westfälische Wilhelms-Universität, Hittorfstr. 58–62, D 4400 Münster

Eingegangen am 15. Februar 1980

Eine Reihe biologisch wertvoller Naturstoffe wie bestimmte Cumarine, Neolignane und Flavanolignane enthalten als Partialstruktur ein 2,3-Dihydro-benzo[1,4]dioxin. Die vorliegende Mitt. befaßt sich mit der Frage, ob derartige Naturstoffe mit Hilfe der Schönberg-Reaktion¹⁾ zugänglich sind. Dies wäre ein weiterer Ansatzpunkt zur Klärung der Frage, ob sekundäre Pflanzeninhaltsstoffe bzw. deren Synthesezwischenprodukte in

****) 40. Mitt.: Photo- und Strahlenchemische Studien, zugl. 77. Mitt.: Studien auf dem Gebiet der Naturstoffchemie. 39. bzw. 76. Mitt.: G. Reisch und J. Reisch, Pharmazie, im Druck bzw. J. Reisch, I. Mester und E. A. Sofowora, Planta Med., im Druck.

der Zelle (auch) auf photochemischem Wege entstehen (können)²⁾. Für die Versuche wurden benzolische Lösungen von Phenanthrenchinon und Zimtalkohol bzw. Zimtalkoholbenzoyl ester unter Stickstoff bestrahlt. Die Hauptmenge der [2+4]-Cycloadditionsprodukte [3-Phenyl-2,3-dihydrophenanthro[9,10-b][1,4]dioxin-2-yl]-methanol (**1**) bzw. 2-Benzoyloxymethyl-3-phenyl-2,3-dihydrophenanthro[9,10-b][1,4]dioxin (**2**) fiel in kristalliner Form an.

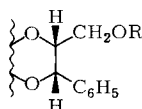


1 R = H

2 R = C₆H₅CO

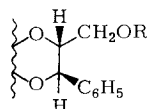
Isosbestische Punkte bei den während der Bestrahlung in regelmäßigen Abständen aufgenommenen UV-Spektren lassen erkennen, daß die Cycloaddition in den ersten 30 Minuten nebenreaktionsfrei verläuft.

Wie die DC zeigte, entstehen bei der Photocyclisierung sowohl *cis*- als auch *trans*-Isomere. Bei **1** ist das *cis-trans*-Verhältnis ca. 1 : 5; bei **2** ca. 1 : 10. Von den Isomeren konnten *cis*-**1** (**1a**), *trans*-**1** (**1b**) und *trans*-**2** (**2b**) so isoliert werden; *cis*-**2** (**2a**) konnte bisher nur in Form seines Hydrolyseproduktes **1a** gewonnen und identifiziert werden.



1a R = H

2a R = C₆H₅CO



1b R = H

2b R = C₆H₅CO

Die UV-Spektren von **1a**, **1b** und **2b** sind ab 270 nm identisch. Die IR-Spektren von **1a** und **1b** unterscheiden sich allein im Aufspaltungsmuster der Absorptionen bei 1110–1020, 890–840 und 790–670 cm⁻¹. Die Konformation der Benzodioxinderivate läßt sich aus ihren ¹H-NMR-Spektren ableiten³⁾. Die vicinalen Kopplungskonstanten 7,8 Hz bei **1b** und 7,6 Hz bei **2b** sind für eine aa-Orientierung charakteristisch, die nur bei *trans*-Isomeren möglich ist. Der Wert von 2,8 Hz bei **1a** entspricht einer ae-Kopplung, die bei *cis*-Isomeren auftritt. Die Adduktbildung ist eine Photo-Reaktion, die im Dunkeln unterbleibt. Auch durch einstündiges Kochen ist keine Produktbildung zu erreichen. Dagegen läuft die Reaktion auch bei Tageslicht ab.

Wir danken der Deutschen Forschungsgesellschaft für finanzielle Unterstützung. P. K. dankt der Heinrich-Hertz-Stiftung für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

[3-Phenyl-2,3-dihydro-phenanthro[9,10-b][1,4]dioxin-2-yl]-methanol (**1**) und 2-Benzoyloxy-methyl-2-phenyl-2,3-dihydrophenanthro[9,10-b][1,4] dioxin (**2**).

Eine Lösung von Phenanthrenochinon (10^{-2} M) und Zimtalkohol ($3 \cdot 10^{-2}$ M) oder Zimtalkoholbenzoyl-ester ($3 \cdot 10^{-2}$ M) in Benzol wurde 1,5 h unter Stickstoff mit einer Hg-Hochdrucklampe Hanau TQ 150 bestrahlt. Die Hauptmenge der Cycloadditionsprodukte fiel in kristalliner Form an.

Ausb. **1** 24 % d. Th. $C_{23}H_{18}O_3$ (342,4) Ber. C 80,7 H 5,30 Gef. C 81,1 H 5,30.

Ausb. **2** 60 % d. Th. $C_{30}H_{22}O_4$ (446,5) Ber. C 80,7 H 4,97 Gef. C 80,0 H 5,06. Schmp. **1a**: 152–153° **1b**: 161–162°, **2b**: 166–167°. UV (Benzol-Cyclohexan 1 : 500): λ max (log ϵ) = 309 (4,1), 296 (4,0), 283 (3,9), 272 nm (4,2). – IR: sowohl bei **1a** als auch bei **1b** ν OH: 3600–3100 cm^{-1} (in KBr) bzw. 3605 cm^{-1} (in CCl_4). Bei **2b** ν CO: 1725, ν_{as} C-O-C: 1270 (1254) cm^{-1} . Arom. ν_{CC} und δCH_2 : **1a**: 1635 (1605), 1500, 1457 (1450) cm^{-1} ; **1b**: 1630 (1603), 1500, 1455 (1450) cm^{-1} ; **2b**: 1634 (1600), 1500, 1450 (1438) cm^{-1} . Multipllettbanden im Bereich 1110–1020, 890–840 und 790–670 cm^{-1} ; **1a**: 1112, 1090, 1080, 1062, 1043, 874 (856), 840, (760) 755, 722 (715), 700 (688) cm^{-1} ; **1b**: 1116, 1100, 1085, 1070, 1040, 1030, 890, 860, 788, 756, 722, 700 (692, 680) cm^{-1} ; **2b**: 1114, 1092, 1070, 1040, 1033, 1024, 787, 760, 727, 710, 705, 686, 673 cm^{-1} . – 1H -NMR (Benzol- d_6): **1a**: δ (ppm) = 1,0 (bs; 1 H, OH), 3,3–3,7 (m; 2 H, 2- CH_2O), 4,4–4,6 (m; 1H, H-2), 5,1 (d; J = 2,8 Hz, 1 H, H-3), 7,0–8,5 (m; 13 H arom.); **1b**: δ (ppm) = 1,5 (bs; 1 H, OH), 3,2–3,9 (m; 3 H, 2- CH_2O und H-2), 5,0 (d; J = 7,8 Hz, 1 H, H-3), 7,1–8,6 (m; 13 H arom.); **2b**: δ (ppm) = 4,0–4,6 (m; 3 H, 2- CH_2O und H-2), 4,9 (d; J = 7,6 Hz, 1 H, H-3), 7,0–8,6 (m; 18 H arom.).

Literatur

- 1 A. Schönberg und A. Mustafa, J. Chem. Soc. 1944, 57.
- 2 K. Schaffner in Zechmeister, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe XXII, S. 1, Springer Verlag, New York 1964; s. auch J. Reisch und K. Szendrei, Arch. Pharm. (Weinheim) 308, 983 (1975); J. Reisch, Dtsch. Apoth. Ztg. 119, 1 (1979).
- 3 G. Pfundt und S. Farid, Tetrahedron 22, 2237 (1966).

[KPh 176]

Buchbesprechungen

Vorkommen und Analytik ätherischer Öle – Ergebnisse internationaler Arbeitstagungen in Würzburg, Freiburg und Münster – herausgeg. von K.-H. Kubeczka, 9 Tab., 65 Abb., VI, 158 S., Preis DM 36,-, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.

Aus anfänglich privaten Zusammenkünften von einigen Wissenschaftlern zum Zwecke des Gedankenaustausches über das Gebiet der „ätherischen Öle“ entwickelten sich im Laufe der letzten Jahre internationale Arbeitstagungen von hohem Niveau. So muß man es als glückliche Idee des Herausgebers werten, die interessantesten Beiträge der letzten drei Jahre, zum Teil unter Einfügung