

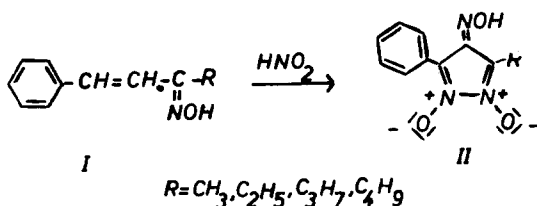
EIN BEITRAG ZUR STRUKTUR DES DIAZACYCLOPENTADIENON-SYSTEMS*.

B. Unterhalt

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn

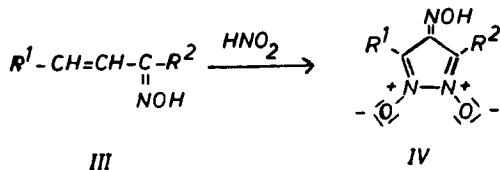
(Received in Germany 11 December 1967)

Kürzlich konnten wir erstmalig mitteilen (1), daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Eisessig auf ungesättigte Oxime der Struktur I in guter Ausbeute die Ringschlußprodukte II gebildet werden. In dem letzten Heft dieser Zeitschrift erschien eine Arbeit



von J. P. Freeman und D. L. Surbey (2), in der die genannten Autoren dasselbe Ringsystem beschreiben. Es soll deshalb über weitere Versuche auf diesem Gebiet berichtet werden.

Wendet man beispielsweise die obige Reaktion auf im Phenylring substituierte Oxime bzw. auf Furfuryliden- und Thenyliden-alkyloxime (IIIa-e) an, so wird gleichfalls der Ring geschlossen, was an ausgewählten Beispielen gezeigt sei (IVa-e, Tab.)**.



*) Nach einem am 3. X. 67 anlässlich der Hauptversammlung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft in Würzburg gehaltenen Vortrag.

***) Verwendet wurden die Oxim-Gemische aus syn- und anti-Form. Die Reaktion der reinen Isomere bietet keinen Vorteil.

T A B E L L E

Diazacyclopentadienon-oxim-1,2-dioxide IV*

R ¹	R ²	Schmp. °	Formel	Analysendaten			
				C	H	N	
a) H ₃ CO-C ₆ H ₄	CH ₃	242-45	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₄	Gef.	53,29	4,40	16,81
				Ber.	53,01	4,45	16,86
b) H ₃ C-C ₆ H ₄	CH ₃	245-48	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₃	Gef.	56,69	4,72	18,04
				Ber.	56,65	4,75	18,02
c) (CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	190-92	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₃	Gef.	60,87	6,48	14,86
				Ber.	61,08	6,22	15,26
d) C ₄ H ₃ O	CH ₃	215-17	C ₈ H ₇ N ₃ O ₄	Gef.	46,47	3,64	19,36
				Ber.	45,94	3,37	20,09
e) C ₄ H ₃ S	CH ₃	235-38	C ₈ H ₇ N ₃ O ₃ S	Gef.	42,55	3,12	18,39
				Ber.	42,67	3,13	18,66

Ändert man jedoch die Reaktionsbedingungen dahingehend ab, daß man mit 15-proz. Salpetersäure in Gegenwart katalytischer Mengen Natriumnitrit arbeitet (3), so erhält man nicht die Oxime, sondern in 5- bis 10-proz. Ausbeute die entsprechenden Carbonylverbindungen, z. B. V (C₁₁H₁₀N₂O₄, Gef. C 56,44 H 4,20 N 11,46, Schmp. 163-64°). Diese sind in mesomerer Form zu schreiben, da im IR-Spektrum die Carbonylbande nach 6,1μ (1640 cm⁻¹) verschoben ist und somit eine weitgehende Aufrichtung der CO-Gruppe anzeigt**. Dafür spricht auch die Tatsache, daß wir entgegen den Angaben von C. Harries und H. Tietz (3) die Carbonylgruppe bisher nicht oximieren konnten.

*) Schmp. wurden durch Aufstreuen auf den erhitzten Metallblock bestimmt. Die Substanzen zersetzen sich.

**) Der Beitrag der Methoxylgruppe zur Mesomerie von V ist nicht berücksichtigt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird auf die Wiedergabe mesomerer Formeln verzichtet.

Literaturverzeichnis

- 1) B. Unterhalt, Arch. Pharmaz. 300, 822 (1967)
- 2) J. P. Freeman und D. L. Surbey, Tetrahedron Letters 1967, 4917, Nr. 49
- 3) C. Harries und H. Tietz, Liebigs Ann. Chem. 330, 241 (1904)