

DIE PHOTOLYSE VON 4-HYDROXY- UND 4-ALKOXY-  
PYRAZOLIN-(3)-ON-(5)-DERIVATEN<sup>†</sup>

Von J. Reisch und A. Fitzek

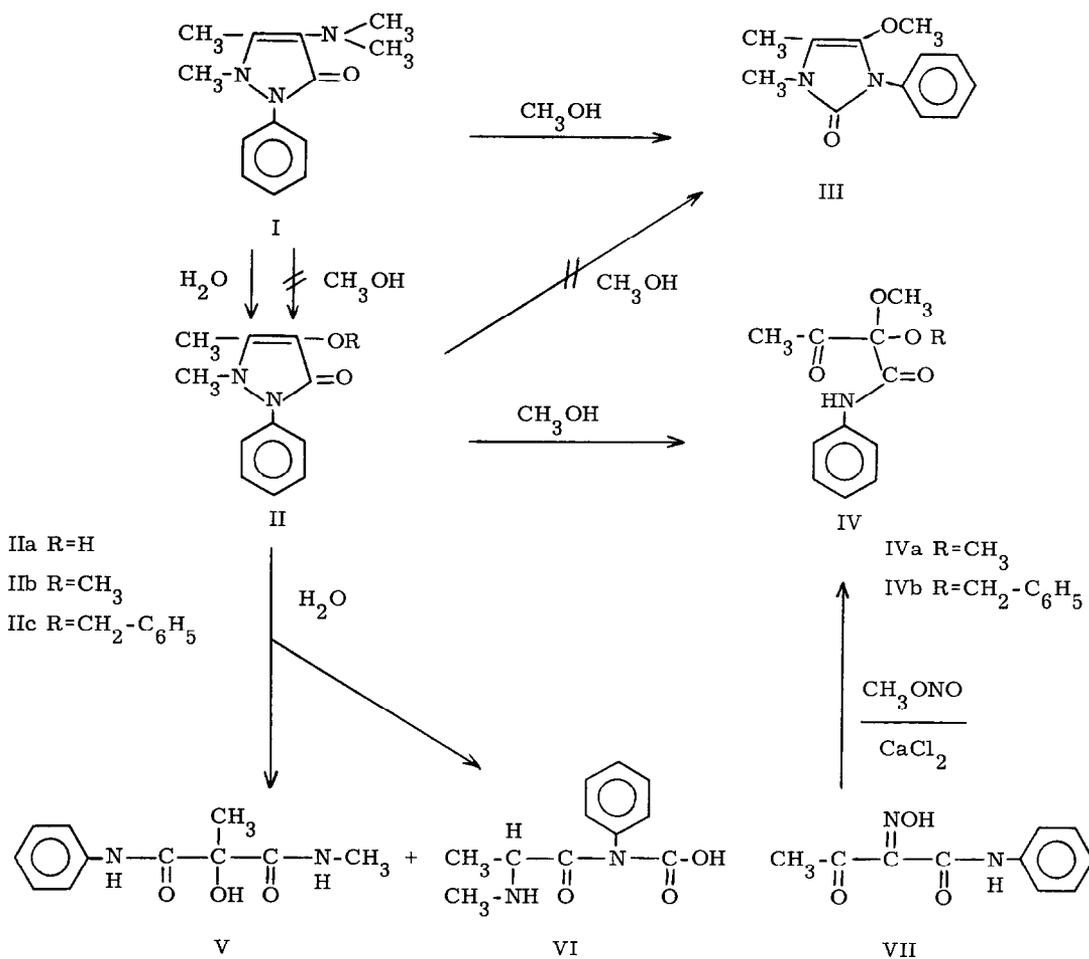
Institut für pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-  
Universität Münster

(Received in Germany 12 December 1968; received in UK for publication 15 December 1968)

4-Amino-pyrazolin-(3)-on-(5)-Derivate werden durch Lichteinfluß zersetzt (1). Zur Klärung des Zerfallsmechanismus wurde die Photolyse von 4-Hydroxy- und 4-Alkoxy-pyrazolin-(3)-on-(5)-Derivaten näher studiert.

Wie bereits früher mitgeteilt wurde (1, 2), läßt sich in wässrigen Amidopyrin(I)-Lösungen zu Beginn der Bestrahlung 4-Hydroxy-antipyridin (IIa) DC-chromatographisch nachweisen. Die intermediäre Bildung dieser Verbindung kann als gesichert gelten, da Bestrahlungsansätze von 4-Hydroxy-antipyridin in Gegenwart äquimolarer Mengen Dimethylamin in Wasser zu den gleichen Produkten führen wie bei der Photolyse des Amidopyrins (I). (V u. VI). Setzt man 4-Methoxy-antipyridin (IIb) (10 mMol IIb + 10 mMol Dimethylamin in abs. Methanol) 140 Stunden dem Licht eines Quecksilberhochdruckbrenners<sup>++</sup> aus, so kann man DC-chromatographisch nicht das erwartete 1,5-Dimethyl-3-phenyl-4-methoxy-imidazolin-(4)-on-(2) (III) nachweisen. Diese Verbindung entsteht in ca. 50 %iger Ausbeute als Endprodukt der Bestrahlung von Amidopyrin in methanolischer Lösung (3). Bei der Photolyse des 4-Methoxy-antipyridins bildet sich dagegen neben unverändertem Ausgangsprodukt und zwei in geringer Konzentration auftretenden Photoprodukten in 50 %iger Ausbeute eine Verbindung vom Schmp. 78-81<sup>o</sup> (verd. Äthanol) (Bedingungen zur chromatographischen Trennung s. (2)). Durch Verbrennung und Massenspektrum ( $M^+ = 237$ ) ergab sich die Summenformel  $C_{12}H_{15}NO_4$ . Das KMR-Spektrum zeigt folgende Signale (Varian A 60,  $DCCl_3$ , TMS = 0 ppm): 2, 2s ( $CH_3CO$ ); 3, 2s (2  $CH_3O$ ); 6, 7-7, 4 m ( $-C_6H_5$ ) und 8, 3 br. s. (NH). Die Anzahl der Protonen verhält sich wie 3:6:5:1. Das IR-Spektrum (KBr) wies Absorptionen bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_3CO$ ) und bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  (CONH) auf. Aus diesen Daten ergab sich für das Photoprodukt die Struktur IVa, die durch Gegensynthese bestätigt werden konnte. Hierzu wurde 2-Isonitroso-acetessigsäureanilid (VII) nach einer von B a u d a r t (4) beschriebenen Methode mit Methylnitrit in Gegenwart von  $CaCl_2$  in das Diacetal VIa überführt. 4-Benzoyloxy-antipyridin (IIc) reagiert photochemisch analog dem Methyläther. Es entsteht das gemischte Acetal (IVb). ( $M^+ = 313$ ; massenspekt.). Summenformel:  $C_{18}H_{19}NO_4$ .  $\nu_{\text{max}}^{KBr}$ :  $1740$  u.  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

KMR-Spektrum (DCCl<sub>3</sub>, TMS = 0 ppm): 2, 4s (3H) (CH<sub>3</sub>CO); 3, 4s (3H) (CH<sub>3</sub>O); 4, 6s (2H) (CH<sub>2</sub>); 7, 1-7, 7 m (10H) (2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und 8, 7 br. s. (1H) (NH).



Dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

#### LITERATUR

- +) VIII. Mitteilung: Photo- und Strahlenchemische Studien. - VII. Mitteilung J. Reisch u. W. Köbberling, Acta Pharm. Suecica im Druck
- ++) Tauchlampe TQ 120 K, Quarzlampengesellschaft mbH. Hanau
- (1) J. Reisch u. A. Fitzek, Tetrahedron Letters 1967, 4513
- (2) J. Reisch u. A. Fitzek, Dtsch. Apotheker-Ztg. 107, 1358 (1967)
- (3) J. Reisch, Bull. chim. Thérapeut. 1966, 355
- (4) P. Baudart, Bull. Soc. chim. France (5) 11, 336 (1944)