

Photochemische Reduktion des 7-Nitro-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-1,4-benzodiazepin-2-on und der drei isomeren N-Acetyl-nitraniline

H.J. Roth und M. Adomeit

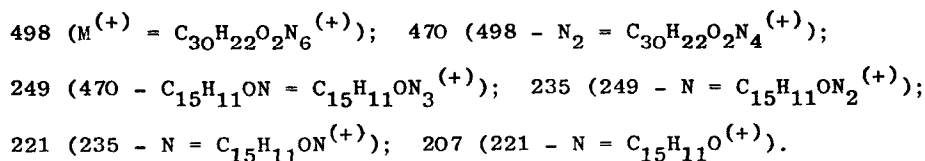
Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 16 June 1969; received in UK for publication 8 July 1969)

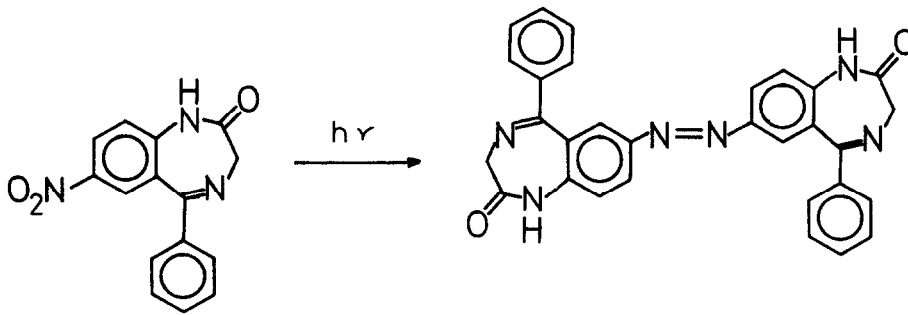
Im Rahmen von Untersuchungen über die Lichtbeständigkeit von Nitrogruppen enthaltenden Arzneistoffen wurde festgestellt, daß 7-Nitro-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-1,4-benzodiazepin-2-on (I), das therapeutisch als Schlafmittel (Mogadan<sup>®</sup>) verwandt wird, bei der Bestrahlung in Lösungsmitteln mit leicht abspaltbaren H-Atomen rasch verändert wird. Dabei entsteht aus dem schwach gelblichen Ausgangsprodukt im wesentlichen ein gelb-orangefarbenes Photoprodukt (II). Die Ausbeuten an II liegen bei Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, 15-stündiger Bestrahlung mit einer Phillips 125 W HPK-Lampe in Pyrexglas und Begasung mit Stickstoff bei 10 %, bei Verwendung von Diäthylamin als Lösungsmittel unter sonst gleichen Bedingungen bei 40 %.

Das UV-Spektrum von II, gemessen in Methanol, zeigt Maxima bei 224 nm ( $\log \epsilon = 4,447$ ), 256 nm ( $\log \epsilon = 4,408$ ) und 364 nm ( $\log \epsilon = 4,176$ ), während I bei 200,5 nm ( $\log \epsilon = 4,406$ ), 258 nm ( $\log \epsilon = 4,255$ ) und 309 nm ( $\log \epsilon = 4,021$ ) absorbiert.

Im Massenspektrum von II treten folgende Massen auf:



Im IR-Spektrum von II fehlen die für eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe charakteristischen Banden: ( $1530 \text{ cm}^{-1}$ ;  $1335 \text{ cm}^{-1}$ ). Unter Berücksichtigung der Elementaranalyse (C 72,55 %, H 4,53 %, N 16,85 %) ist II die der Nitroverbindung I entsprechende Azoverbindung:



I

7-Nitro-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-1,4-benzodiazepin-2-on

II

7,7'-Azo-5,5'-diphenyl-(2,3-dihydro-1H-1,4-benzodiazepin-2-on)

Betrachtet man I als Nitranilinderivat, so fällt auf, daß es auch beim Bestrahlen in neutralen Lösungsmitteln reaktiv zum Azoderivat dimerisiert wird, was nach Barltrop und Bunce<sup>1)</sup> nur in Gegenwart von basischen Lösungsmitteln zu erwarten wäre. Um festzustellen, ob I abweichend reagiert, wurden deshalb die 3 isomeren N-Acetylnitraniline sowohl in Tetrahydrofuran, als auch in Diäthylamin bestrahlt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nitro- acet- anilid	Lösungs- mittel	Konz. in %	Bestrah- lungszeit in Std.	Azoxyverb. in %	Azoverb. in %
o-	THF	0,5	40	9 (III)	4 (IV)
	DÄA	1	26	28 (III)	6,8 (IV)
m-	THF	1	25	16 (V)	- (VI)
	DÄA	1	20	38 (V)	- (VI)
p-	THF	0,5	25	30 (VII)	0,3 (VIII)
	DÄA	1,2	40	30 (VII)	0,7 (VIII)

THF = Tetrahydrofuran

DÄA = Diäthylamin

Daraus ergibt sich, daß auch in nicht basischen Lösungsmitteln, wenn auch mit geringer Ausbeute, photochemisch reduktive Dimerisierungen von aromatischen Nitroverbindungen erreicht werden können. Die nicht acetylierten Nitraniline bleiben unter gleichen Bedingungen in Übereinstimmung mit <sup>1)</sup> praktisch unverändert.

III = 2,2'-Bis-acetamino-azoxybenzol

IV = 2,2'-Bis-acetamino-azobenzol

V = 3,3'-Bis-acetamino-azoxybenzol

VI = 3,3'-Bis-acetamino-azobenzol

VII = 4,4'-Bis-acetamino-azoxybenzol

VIII = 4,4'-Bis-acetamino-azobenzol

Die Azoxyderivate III<sup>2)</sup>, V<sup>3)</sup> und VII<sup>4)</sup> und die Azoderivate IV<sup>5)</sup> und VIII<sup>4)</sup> wurden durch bekannte unabhängige Synthesen mit Hilfe der Mischschmelzpunkte und IR-Spektren identifiziert.

Bemerkenswert ist das Verhalten von III, V und VII bei weiterem Bestrahlen in neutralen Lösungsmitteln:

III liefert in hohen Ausbeuten IV; bei V wandert der Sauerstoff vom N an den aromatischen Kern, VI wird dabei nicht gebildet; VII wird zu VIII reduziert.

#### L i t e r a t u r

- 1) I.A. Barltrop u. N.J. Bunce, J. Chem. Soc. (London) 1968, 1467
- 2) K. Brand u. E. Stohr, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 4062 (1906)
- 3) R. Meldola u. E.R. Andrews, J. chem. Soc. (London) 69, 8, 11, (1896)
- 4) W.G. Mixter, J. Amer. chem. Soc. 5, 282 (1883)
- 5) R. Willstätter und A. Pfannenstiel, Ber. dtsh. chem. Ges. 2351 (1905)