

Martin Fischer

Photochemische Reaktionen, IV¹⁾

Photochemische Fragmentierungen von β -Lactamen

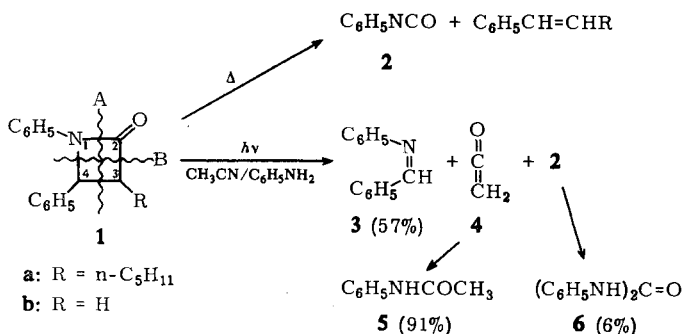
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 7. Februar 1968)

N-Aryl- β -lactame werden durch UV-Licht in zwei Bruchstücke gespalten. Die Richtung der Spaltung (A oder B in Formel 1) wird durch die Substituenten in 4-Stellung bestimmt. Ist das C-Atom 4 unsubstituiert, so findet man nur Spaltung A zu Keten und Azomethin. Mit zunehmendem Elektronenzug der Substituenten in 4-Stellung gewinnt Spaltung B an Bedeutung. Die Quantenausbeuten für die Fragmentierungen liegen zwischen 0.01 und 0.04.

Während Diphenyl- β -lactame, z. B. **1a**, *pyrolytisch* in Phenylisocyanat (**2**) und Olefine gespalten werden (Spaltung B)²⁾, fanden wir, daß **1b**³⁾ in Acetonitril *photo-lytisch* zu Benzaldehydanil (**3**) und Keten (**4**) fragmentiert (Spaltung A).

Die photochemische Spaltung des Lactamrings erfolgt also senkrecht zur Richtung der thermischen Ringöffnung.



Das Keten (**4**) läßt sich mit Anilin als Acetanilid (**5**), das als Nebenprodukt entstehende Phenylisocyanat (**2**) als *N,N'*-Diphenyl-harnstoff (**6**) abfangen. Neben **2** zu erwartendes Styrol läßt sich nicht nachweisen, weil es unter den Versuchsbedingungen polymerisiert.

In Benzol als Lösungsmittel wird die photolytische Bildung von **2** vollständig unterdrückt (vgl. Tab. 1). Äthanol steigert die Ausbeute an Anil **3** auf 84%

¹⁾ Als III. Mitteil. soll gelten: M. Fischer und B. Zeeh, Chem. Ber. 101, 2360 (1968).

²⁾ A. M. Van Leusen und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 551 (1959).

³⁾ H. Gilman und M. Speeter, J. Amer. chem. Soc. 65, 2255 (1943).

Tab. 1. Photolyse von β -Lactamen

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	Lösungsmittel	Zusätze	Filter	Belichtungszeit (Stdh.)	Azomethin	Keten	Ausbeuten a, b. [%]	Iso-cyanat	Olefin
8	C ₆ H ₅	H	H	Acetonitril	Anilin	Vycor	3	+	85 ^{c)}	—	—	—
1b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	Acetonitril	Anilin	Vycor	1,5	57	91 ^{e)}	6 ^{d)}	—	—
				Benzol	Anilin	Vycor	2	47	60 ^{e)}	—	—	—
				Äthanol	—	Vycor	1	84	+	—	—	—
7	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	H	Isopropylalkohol	—	Vycor	2	59	+	—	—	—
				Aceton	—	Solidex	2	—	—	—	—	—
				Furan	—	Vycor	1,2	58	+	?	?	?
				Äthanol	—	Vycor	2	—	—	—	—	—
9	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Acetonitril	Anilin	Vycor	1,5	19	19 ^{e)}	64 ^{d)}	63	
				Äthanol	—	Vycor	1	20	+	+	65	
12	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	Cyclohexan	Cyclohexylamin	Corex	3	—	—	51 ^{e)}	+	+
				Äthanol	—	Corex	3	—	—	56 ^{f)}	—	+
16b	C ₆ H ₅	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	H	Isopropylalkohol	—	Corex	3	—	—	48 ^{f)}	+	+
				Benzol	Cyclohexylamin	Corex	3,5	—	—	54 ^{e)}	+	+
16a	C ₆ H ₅	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	H	Benzol	Cyclohexylamin	Corex	4	—	—	59 ^{e)}	+	+
				Acetonitril	Anilin	Vycor	2,5	97	74 ^{e)}	2 ^{d)}	+	
18	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	Acetonitril	Anilin	Vycor	1	36	27 ^{e)}	12 ^{e)}	+	+
				Acetonitril	—	Vycor	1	—	—	—	—	—

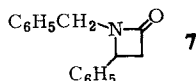
a) Berechnet auf umgesetzten Ausgangsstoff. b) + : Ausb. nicht bestimmt; — : nicht gebildet. c) Isoliert als 5. d) Isoliert als 6. e) Isoliert als 14. f) Isoliert als 15. g) Isoliert als 20.

(Tab. 1), wohingegen der Lactamring in Aceton während der üblichen Belichtungszeiten nicht merklich gespalten wird.

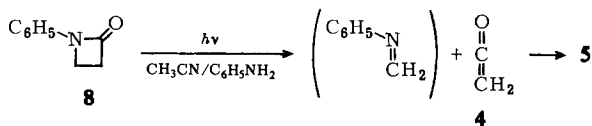
Um Bedeutung und Grenzen der Photolyse von β -Lactamen aufzuklären, wurden die Substituenten in den Stellungen 1 und 4 des Azetidinonrings variiert.

Einfluß von Substituenten

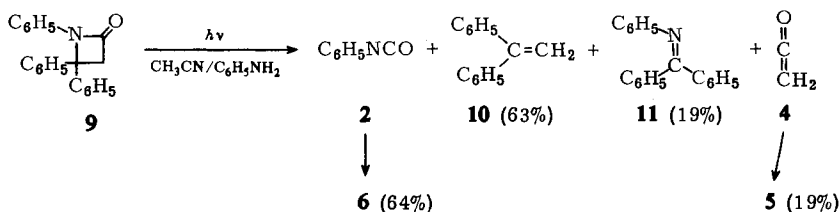
Der Ersatz der Phenylgruppe am Stickstoff von **1b** durch den Benzylrest (**7**)⁴⁾ unterbindet die Photolyse. Offenbar ist die *N*-Phenylgruppe für die Ringöffnung erforderlich.



Die zweite Phenylgruppe von **1b** ist keine Vorbedingung für die Photolyse, denn *N*-Phenyl- β -propiolactam (**8**)⁵⁾ wird photochemisch in Keten, nachweisbar als Acetanilid, und vermutlich Formanil gespalten. Das Azomethin läßt sich jedoch wegen rascher Polymerisation⁶⁾ nicht isolieren. Phenylisocyanat (**2**) entsteht nicht.



Die bei **8** vollständig ausbleibende Spaltung B läßt vermuten, daß ein 4-ständiger Phenylrest (vgl. **1b**) für diese Nebenreaktion erforderlich ist. Die Photolyse von 1.4.4-Triphenyl-azetidinon-(2) (**9**) bestätigt das: Durch die zweite Phenylgruppe in 4-Stellung wird Spaltung B zu Phenylisocyanat (**2**) und 1.1-Diphenyl-äthylen (**10**) gegenüber Spaltung A zu Benzophenonanil (**11**) und Keten (**4**) stark bevorzugt.



Den zweiten Grenzfall, d. h. die ausschließliche Spaltung B, trifft man bei der Photolyse des Diesters **12**⁷⁾. In Äthanol oder Isopropylalkohol bilden sich Carbanilsäure-äthylester (**15a**) bzw. -isopropylester (**15b**) als einziges isolierbares Produkt (Tab. 1). Mit Cyclohexylamin in Cyclohexan wird das Isocyanat **2** als *N*-Cyclohexyl-*N'*-phenyl-harnstoff (**14**) abgefangen. Der daneben erwartete Methylenmalonester **13**

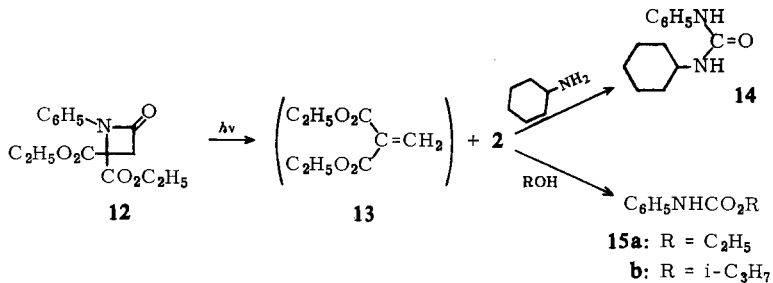
⁴⁾ F. F. Blicke und W. A. Gould, J. org. Chemistry **23**, 1102 (1958).

⁵⁾ J. C. Sheehan und P. T. Izzo, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1985 (1948).

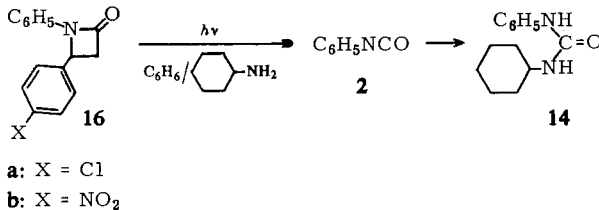
⁶⁾ W. v. Miller und J. Plöchl, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2020 (1892).

⁷⁾ B. G. Chatterjee, P. N. Moza und S. K. Roy, J. org. Chemistry **28**, 1418 (1963).

läßt sich nicht isolieren, weil er spontan polymerisiert⁸⁾. Die Pyrolyse von **12** liefert dieselben Produkte wie die Photolyse. Thermische und photochemische Anregung des β -Lactamrings führen also nicht unbedingt wie bei **1b** zu verschiedenen Spaltungen.

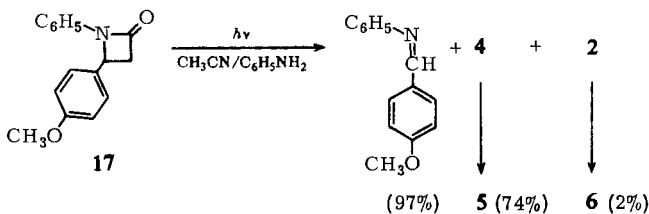


Die Einführung von Chlor oder einer Nitrogruppe in den 4-ständigen Phenylrest von **1b** unterdrückt die Fragmentierung A zugunsten von B⁹⁾ vollständig:



Offensichtlich wird *Fragmentierung B* durch elektronenziehende Substituenten an C-4 gefördert, vermutlich, weil die 1.4-Bindung durch Elektronenentzug geschwächt wird¹⁰⁾.

Eine *p*-Methoxygruppe andererseits begünstigt die Spaltung A⁹⁾:



Die *Fragmentierung B* wird durch Elektronenschub von Substituenten am Stickstoff des β -Lactamrings begünstigt, denn bei der Methoxy-Verbindung **18**¹¹⁾ entsteht mehr Isocyanat **19**, abgefangen als **20**¹²⁾, als beim unsubstituierten Diphenyl-lactam **1b**.

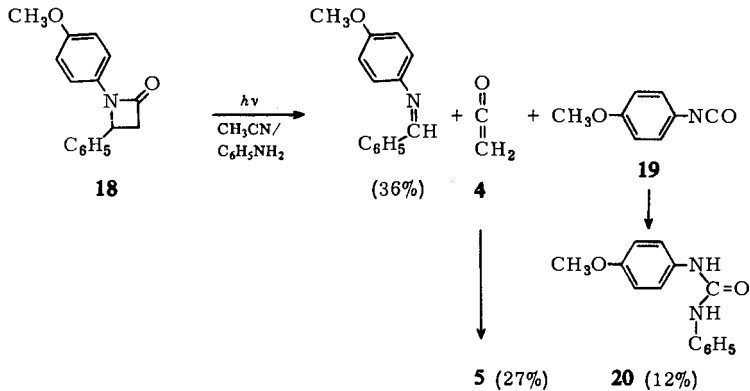
⁸⁾ G. B. Bachman und H. A. Tanner, J. org. Chemistry 4, 493 (1939).

⁹⁾ Die neben **2** zu erwartenden *p*-substituierten Styrole lassen sich wegen rascher Polymerisation nicht nachweisen.

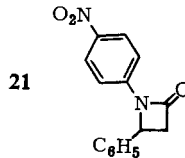
¹⁰⁾ Diese Deutung geht von der unbewiesenen Annahme aus, daß die Elektronenverteilung im Bereich der 1.4-Bindung und des Substituenten an C-4 durch die Lichtanregung nicht wesentlich verändert wird, d. h. daß die Elektronenanregung annähernd auf den Anilid-Chromophor beschränkt ist.

¹¹⁾ R. Pfeleger und A. Jäger, Chem. Ber. 90, 2460 (1957).

¹²⁾ J. W. Baker und D. N. Bailey, J. chem. Soc. [London] 1957, 4649.



Die Photolyse der Nitroverbindung **21**¹³⁾ führt zu größtenteils harzigen Produkten, die nicht identifiziert wurden.



In Tab. 2 sind die Quantenausbeuten für die Fragmentierung einiger β -Lactame zusammengestellt. Die Azomethine wurden UV-spektroskopisch, 1,1-Diphenyläthylen (**10**) gaschromatographisch mit Cyclododecan als internem Standard bestimmt.

Tab. 2. Quantenausbeuten für die Spaltung von β -Lactamen $\begin{matrix} \text{R}^1 \\ \text{N} \\ \text{R}^2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{R}^3 \end{matrix}$ in Methanol

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	Quantenausbeute [10 ⁻² Mol/Einstein]	
				Spaltung A ^{a)}	Spaltung B ^{b)}
1b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	4.1	(0.3) ^{c)}
17	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	3.7	(0.1) ^{c)}
18	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	1.8	(0.6) ^{c)}
9	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1.1	3.1

a) Berechnet aus der Menge des entstehenden Azomethins.

b) Berechnet aus der Menge des entstehenden Olefins.

c) Berechnet aus den Quantenausbeuten von Spaltung A und den Produktausbeuten bei Ansätzen im präparativen Maßstab.

Mechanismus der Fragmentierung

Für die geringen Quantenausbeuten gibt es zwei Erklärungen:

1. Nur ein kleiner Bruchteil der absorbierten Lichtquanten bringt die β -Lactame in einen spektroskopischen Zustand, der zur Fragmentierung führt.

¹³⁾ I. L. Knunyants, E. E. Rytslin und N. P. Gambaryan, Nachr. Akad. Wiss. S. S. S. R., Abt. chem. Wiss. **1960**, 527; C. A. **54**, 22467 (1960).

2. Die Spaltung ist ein 2-Stufenprozeß. Niedrige Quantenausbeuten sind zu erwarten, wenn die Biradikale **22** bzw. **23** mit hoher Ausbeute zum Ausgangsstoff rekombinieren¹⁴⁾.

**22****23**

In Furan als Lösungsmittel, das sich als Biradikal-Fänger bewährt hat¹⁵⁾, läßt sich kein Additionsprodukt nachweisen; **1b** fragmentiert in ähnlicher Ausbeute zum Azomethin **3** wie in anderen Lösungsmitteln (vgl. Tab. 1). Weiterhin sind die Quantenausbeuten in Gegenwart von Sauerstoff gegenüber den unter Luftabschluß gemessenen Werten nicht verändert. Bei den Spaltungen A und B werden also jeweils zwei Bindungen des Lactamrings (nahezu) synchron geöffnet¹⁶⁾.

Aceton sensibilisiert die Fragmentierung der β -Lactame nicht, obwohl seine Triplettenergie (75–80 kcal/Mol¹⁷⁾) ausreichen sollte. Da außerdem Sauerstoff ohne Einfluß ist, verlaufen die Ringöffnungen wahrscheinlich nicht über den Triplettzustand.

Für die Fragmentierung A von **1b** (und möglicherweise anderen β -Lactamen) kann weiterhin nicht der schwingungsangeregte Grundzustand verantwortlich sein, weil **1b** thermisch nach B gespalten wird²⁾. *Spaltung A erfolgt somit aus dem angeregten Singulettzustand.*

Für die photolytische Spaltung B läßt sich keine eindeutige Entscheidung zwischen Grundzustand und angeregtem Singulettzustand fällen. Es entstehen zwar dieselben Produkte wie bei der Pyrolyse. Gegen eine Reaktion aus dem schwingungsangeregten Grundzustand spricht jedoch, daß Schwingungen von gelösten, bei Raumtemperatur stabilen Molekülen i. a. durch Stöße mit dem Lösungsmittel desaktiviert werden, bevor eine Reorganisation der Bindungen eintreten kann. Einen Hinweis dafür, daß Spaltung B aus demselben Anregungszustand wie A erfolgt, geben die Quantenausbeuten für die Bildung von Benzophenonanil (**11**) und 1.1-Diphenyl-äthylen (**10**) aus **9** (Tab. 2), deren Summe etwa gleich der Quantenausbeute von Benzaldehydanil (**3**) aus **1b** ist. *Die Spaltungen A und B scheinen daher vom angeregten Singulettzustand ausgehende Konkurrenzreaktionen zu sein.*

Massenspektrometrische Fragmentierungen

3-Alkyl-1.4-diphenyl-azetidinone-(2) (**1**) fragmentieren bei Elektronenbeschuß wie bei der Photolyse hauptsächlich nach Spaltung A und B¹⁸⁾. Auch die hier beschriebenen β -Lactame zerfallen im Massenspektrometer bevorzugt unter Öffnung des

¹⁴⁾ Für **23** könnte man die letztere Möglichkeit mit Hilfe eines Asymmetriezentrums an C-4 des Azetidinons testen.

¹⁵⁾ R. C. Cookson, M. J. Nye und G. Subrahmanyam, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 144.

¹⁶⁾ Intermediär auftretende sehr kurzlebige Biradikale **22** bzw. **23**, die entweder zu den Reaktionsprodukten aufspalten oder zum Lactamring rekombinieren, sind damit nicht auszuschließen.

¹⁷⁾ R. F. Borkmann und D. R. Kearns, J. chem. Physics **44**, 945 (1966).

¹⁸⁾ H. E. Audier, M. Fétizon, H. B. Kagan und J. L. Luche, Bull. Soc. chim. France **1967**, 2297.

Tab. 3. Massenspektrometrische Spaltung von β -Lactamen

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	M ⁺	Spaltung A ^{a)} Azomethin	% Gesamtionisierung $\Sigma 40$		A/B
						Spaltung B Isocyanat	Spaltung B Olefin	
8	C ₆ H ₅	H	H	30,0	23,4	9,6	—	2,42
16a	C ₆ H ₅	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	H	2,4	7,5	5,3	27,1	0,23
16b	C ₆ H ₅	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	H	2,9	7,3	29,3	2,6	0,23
12	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	3,3	0,3	2,5	0	0,12
21	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	6,4	4,3	0	40,1	0,11
1b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	1,2	4,1	4,9	39,2	0,093
18	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	3,3	2,4	29,6	3,0	0,072
17	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	2,7	1,6	7,1	44,5	0,031
9	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0,6	0	5,7	18,3b)	0
7	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	H	0,5	0	0,3	81,1	0

a) Keten ist nicht aufgeführt, da es bei der Fragmentierung die positive Ladung nicht überträgt (sehr kleine Peaks bei *m/e* 42).

b) Zusammensetzung C₁₄H₁₂ durch Hochauflösung kontrolliert.

4-Rings. Die Bruchstücke bilden 30–50% des Gesamtionenstroms¹⁹⁾ (vgl. Spalte 9 der Tab. 3).

In Tab. 3 sind die β -Lactame nach abnehmender Bedeutung der Spaltung A aufgeführt. Mit Ausnahme des in 4-Stellung unsubstituierten 1-Phenyl-azetidinons (8) fragmentieren alle Lactame bevorzugt in Isocyanat und Olefin (vgl. letzte Spalte der Tab. 3). Beim Vergleich der 4-Phenyl-azetidinone stellt man fest, daß elektronenziehende *p*-Substituenten wie Chlor und die Nitrogruppe ($A/B = 0.23$) Spaltung A begünstigen gegenüber Wasserstoff ($A/B = 0.093$) und der Methoxygruppe ($A/B = 0.031$). Der Substituenteneffekt ist damit gerade umgekehrt wie bei der Photolyse²⁰⁾.

Bei den Methoxy-Derivaten trägt bevorzugt das Fragment der Spaltung B die positive Ladung, das die CH_3O -Gruppe enthält. Die Nitroverbindungen verhalten sich gerade umgekehrt: Das Fragment ohne Nitrogruppe übernimmt die Ladung.

Darstellung neuer β -Lactame

Die Azetidinone **9**, **16a**, **16b**, **17** und **21**¹³⁾ wurden durch Addition von Keten an die entsprechenden Azomethine dargestellt. Obwohl *Pfleger* und *Jäger*¹¹⁾ angaben, daß Ketene sich nicht an *p*-chlor- bzw. *p*-nitro-substituierte aromatische Azomethine addieren lassen, verlief die Synthese in unseren Händen ohne Schwierigkeiten.

Herrn Prof. Dr. *Eugen Müller* danke ich für seine großzügige Förderung und Fräulein *A. Matheus* für ihre experimentelle Mithilfe. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Görres-Gesellschaft* danke ich für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

β -Lactame: In die Schmelze von 3.0 g der entsprechenden *Azomethine* wird unter den Bedingungen der Tab. 4 *Keten* eingeleitet. Das Reaktionsprodukt löst man in Äthanol, entfärbt mit Aktivkohle und läßt kristallisieren.

Tab. 4. Darstellung von β -Lactamen

-azetidinon-(2)	Temp.	Einleitungs- dauer (Std.n.)	Ausb. %	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	N
1.4.4-Triphenyl- (9)	200°	1	64	125–126°	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}$ (299.4)	Ber. 84.25	5.72	4.68
						Gef. 84.09	5.84	4.87
1-Phenyl-4-[<i>p</i> -chlor- phenyl]- (16a)	180°	1	63	92°	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClNO}^{\text{a)}$ (257.7)	Ber. 69.90	4.69	5.44
						Gef. 70.09	4.78	5.52
1-Phenyl-4-[<i>p</i> -nitro- phenyl]- (16b)	195°	1	91	119°	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (268.3)	Ber. 67.15	4.51	10.44
						Gef. 66.87	4.58	10.54
1-Phenyl-4-[<i>p</i> -methoxy- phenyl]- (17)	180°	1	65	88°	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (253.3)	Ber. 75.87	5.97	5.53
						Gef. 76.06	5.88	5.63
4-Phenyl-1-[<i>p</i> -nitro- phenyl]- (21)	195°	2	35	136° ^{b)}				

^{a)} Ber. Cl 13.76 Gef. Cl 13.59. ^{b)} Lit.¹³⁾: 132–134°.

Pyrolyse

1-Phenyl-4.4-bis-äthoxycarbonyl-azetidinon-(2) (**12**) wird über einen 500° heißen Kontakt aus Silberspänen oder Kupferspiralen bei 0.4 Torr destilliert. Hinter die Vorlage schaltet man eine Kühlfalle, die eine 10proz. Lösung von *Anilin* in trockenem Tetrahydrofuran

¹⁹⁾ Da ein Teil der Spaltprodukte weiter fragmentiert, ist der Anteil der Ringöffnung am massenspektrometrischen Zerfall der β -Lactame eigentlich noch größer.

²⁰⁾ Für diesen Schluß wurde vorausgesetzt, daß die konkurrierenden Spaltungen zu Bruchstücken vergleichbarer Stabilität führen.

enthält. Das pyrolytisch gebildete *Phenylisocyanat* (**2**) reagiert mit dem Anilin zu *N.N'*-*Diphenyl-harnstoff* (**6**), Schmp. 235° (Lit.²¹): 239°). Acetanilid läßt sich nicht nachweisen.

Photolysen

Die Belichtungen wurden mit dem 450 W-Brenner Nr. 678 A-36 der Fa. Engelhard Hanovia, Inc., Newark, N. J., USA, durchgeführt. Die in Tab. I aufgeführten Filter haben die folgenden Lichtdurchlässigkeiten: Vycor: 80% bei 275 m μ und 10% bei 225 m μ ; Corex: 80% bei 310 m μ und 10% bei 270 m μ ; Solidex: 80% bei 325 m μ und 10% bei 280 m μ . Die Reaktionslösungen wurden durch Einleiten von Reinststickstoff sauerstofffrei gehalten und gerührt. Acetonitril wurde durch Kochen über P₂O₅ und Cyclohexan sowie thiophenfreies Benzol durch Erhitzen über Natriumdraht getrocknet. Das für die Chromatographie verwandte Aluminiumoxid hatte die Aktivität II.

1-Phenyl-azetidinon-(**2**) (**8**): 800 mg (5.4 mMol) **8** und 1.0 g (10.7 mMol) *Anilin* in 120 ccm Acetonitril werden 3 Stdn. bestrahlt. Nach Abdampfen nimmt man in Äther auf und schüttelt mit verd. Salzsäure, NaHCO₃-Lösung und Wasser aus. Die äther. Phase wird über MgSO₄ getrocknet und nach Abziehen des Äthers im Kugelrohr bei 0.4 Torr/130° Bad destilliert. 625 mg (85%) *Acetanilid*. Schmp. 113° (Benzol).

1.4-Diphenyl-azetidinon-(**2**) (**1b**): 1.20 g (5.4 mMol) **1b** und 1.0 g (10.7 mMol) *Anilin* in 120 ccm Acetonitril werden 1.5 Stdn. bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und des Anilins läßt man aus wenig Methanol 450 mg **1b** auskristallisieren. Nach Absaugen wird das Filtrat eingedampft und der Rückstand an Al₂O₃ chromatographiert. Benzol eluiert 320 mg (57%) *Benzaldehydanil* (**3**), Schmp. 51° (Äthanol) (Lit.²²): 52°) und anschließend 60 mg **1b**. Durch Zusatz von 3% Methanol werden *Acetanilid* (**5**) und *N.N'*-*Diphenyl-harnstoff* (**6**) gemeinsam ausgewaschen. Die letzte Fraktion wird eingedampft und in heißem Benzol gelöst. Nach dem Abkühlen filtriert man 39 mg (6%) **6**, Schmp. 235° (Lit.²¹): 239°) ab. Das eingedampfte Filtrat wird i. Vak. destilliert (0.4 Torr, 130° Bad): 380 mg (91%) *Acetanilid*, Schmp. 113° (Benzol).

Bei Belichtung in Benzol wird ebenso aufgearbeitet. Ausb. s. Tab. 1.

1.20 g **1b** in 120 ccm Äthanol werden 1 Stde. bestrahlt. Man engt bis auf 5 ccm ein, filtriert nach einiger Zeit 650 mg **1b** ab, verdampft das Lösungsmittel und destilliert bei 0.3 Torr/150° Bad: 376 mg (84%) **3**.

Bei Bestrahlungen in Isopropylalkohol bzw. in Furan wird nach demselben Verfahren aufgearbeitet.

1.4.4-Triphenyl-azetidinon-(**2**) (**9**): 1.20 g (4.0 mMol) **9** und 750 mg (8.0 mMol) *Anilin* in 120 ccm Acetonitril werden 1.5 Stdn. belichtet. Man destilliert Anilin i. Vak. ab, versetzt mit wenig Äthanol und saugt den abgeschiedenen Ausgangsstoff (320 mg) ab. Durch Säulenchromatographie des Filtrats mit Petroläther gewinnt man 306 mg (63%) *1.1-Diphenyl-äthylen* (**10**). Mit Benzol werden anschließend 132 mg (19%) *Benzophenonanil* (**11**), Schmp. 117° (Äthanol) (Lit.²³): 117°) und 74 mg **9** eluiert. Durch Zusatz von 3% Methanol isoliert man schließlich 366 mg (64%) *N.N'*-*Diphenyl-harnstoff* (**6**) und 69 mg (19%) *Acetanilid*, die nach der Vorschrift für die Photolyse von **1b** getrennt werden.

700 mg (2.3 mMol) **9** in 120 ccm Äthanol werden 1 Stde. bestrahlt. Bei vorstehender Aufarbeitung erhält man 210 mg **9**, 192 mg (65%) **10** und 84 mg (20%) **11**.

²¹) C. Graebe und S. Rostovzeff, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2747 (1902).

²²) L. A. Bigelow und H. Eatough, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 2. Aufl., S. 80 (1941).

²³) G. Reddelien, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 4759 (1909).

1-Phenyl-4.4-bis-äthoxycarbonyl-azetidion-(2) (**12**): 500 mg (1.7 mMol) **12** und 1.0 g (10.1 mMol) *Cyclohexylamin* in 120 ccm Cyclohexan werden 3 Stdn. bestrahlt. Nach Abdampfen von Lösungsmittel und Cyclohexylamin nimmt man in wenig Äther auf und filtriert 127 mg *N-Cyclohexyl-N'-phenyl-harnstoff* (**14**) ab. Das Filtrat läßt man mit Äther/Methanol (97 : 3) durch eine Al_2O_3 -Säule laufen, dampft ab und isoliert wie oben weitere 63 mg **14**, Schmp. 183° (Aceton) (Lit.²⁴): 182° , Ausb. 51 %.

500 mg **12** in 120 ccm Äthanol werden 3 Stdn. belichtet, abgedampft und an Al_2O_3 mit Petroläther/Benzol (4 : 1) chromatographiert. Man erhält 159 mg (56 %) *Carbanilsäure-äthylester* (**15a**), Schmp. 49° (Äthanol) (Lit.²⁵): 52°). Bei der Photolyse in Isopropylalkohol erhält man analog *Carbanilsäure-isopropylester* (**15b**), Schmp. 88° (Äthanol) (Lit.²⁶): 90°), in 48proz. Ausb.

1-Phenyl-4-[p-nitro-phenyl]-azetidion-(2) (**16b**): 500 mg (1.9 mMol) **16b** und 1.0 g (10.1 mMol) *Cyclohexylamin* in 120 ccm Benzol werden 3.5 Stdn. bestrahlt. Nach Abdampfen von Benzol und Cyclohexylamin chromatographiert man an Al_2O_3 mit Benzol, wobei 80 mg **16b** zurückgewonnen werden. Durch Zusatz von 3 % Methanol wird der Harnstoff **14** (185 mg, 54 %) eluiert.

1-Phenyl-4-[p-chlor-phenyl]-azetidion-(2) (**16a**) wird wie vorstehend bestrahlt und aufgearbeitet. Ausb. s. Tab. 1.

1-Phenyl-4-[p-methoxy-phenyl]-azetidion-(2) (**17**) und *4-Phenyl-1-[p-methoxy-phenyl]-azetidion-(2)* (**18**) behandelt man nach der Vorschrift für das Diphenyl-lactam **1b**. Ausb. s. Tab. 1.

Bestimmung von Quantenausbeuten

Die Bestrahlungen wurden mit dem Quecksilber-Niederdruck-Brenner NK 3/12 der Quarzlampen Gesellschaft Hanau durchgeführt, der die Wellenlänge 254 m μ ausstrahlt. Der in das Reaktionsgefäß eintretende und mit einem Eisenoxalat-Aktinometer²⁷) gemessene Quantenstrom betrug 6.8×10^{15} quanta/sec. Als Lösungsmittel diente Methanol Uvasol der Fa. Merck.

Quantenausbeuten der Azomethine: 3.5 ccm einer $1.5 \cdot 10^{-3}$ m Lösung des β -Lactams (s. Tab. 2) in Methanol werden in einer 1.0-cm-Quarzküvette zweimal nach der freeze-pump-thaw-Methode²⁸) entgast. Unter magnetischem Rühren bestrahlt man 10 bzw. 20 Min. bei 20° und mißt jeweils die Absorptionen bei drei Wellenlängen im Bereich der längstwelligen Banden der entstehenden Azomethine. Die Menge der Azomethine wird aus Eichkurven abgelesen.

Quantenausbeute von 1.1-Diphenyl-äthylen (**10**): 20.0 mg (0.067 mMol) *1.4.4-Triphenyl-azetidion-(2)* (**9**) und 3.5 mg *Cyclododecan* in 3.5 ccm Methanol werden entgast und 800 Min. bestrahlt. Aus dem Gaschromatogramm (2 m lange, 5 mm dicke Säule mit 14 % SE 30 auf Chromosorb A 60/80, Helium, 180°) der Reaktionslösung läßt sich anhand von Eichkurven die Bildung von 2.9 mg **10** ablesen. $\Theta = 3.1 \cdot 10^{-2}$.

²⁴) A. Skita und H. Rolfes, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1242 (1920).

²⁵) O. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2459 (1903).

²⁶) F. Gumpert, J. prakt. Chem. [2] **32**, 278 (1885).

²⁷) C. G. Hatchard und C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A, **235**, 518 (1956).

²⁸) S. G. Cohen, S. Orman und D. A. Laufer, J. Amer. chem. Soc. **84** 3905 (1962).