

Martin Fischer

(mitbearbeitet von *A. Mattheus*)

Photochemische Reaktionen, VI¹⁾

Photoumlagerungen von *N*-Phenyl-lactamen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 1. August 1968)

N-Phenyl-pyrrolidon (**1b**) wird durch UV-Licht in *N*-Phenyl-pyrrol (**9**) übergeführt. *N*-Phenyl-lactame mit mindestens 7 Ringgliedern (**1d–f**) lassen sich photochemisch in guten Ausbeuten in die Benz-aza-cycloalkenone **4d–f** umlagern. Die Struktur der Photolyseprodukte wird spektroskopisch, durch Derivate und durch Abbau zu Anthranilsäure gesichert.

Viele Ringschlußreaktionen versagen bei mittleren Ringen, weil die freie Aktivierungsenthalpie

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

der Cyclisierung größer ist als bei normalen und großen Ringen²⁾. Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger läßt sich auf zweierlei Weise erniedrigen und damit ein Ringschluß erleichtern:

1. Durch Einbau von Heteroatomen oder sp^2 -hybridisierten C-Atomen schränkt man die Zahl der transannularen Wechselwirkungen von Wasserstoffatomen im Übergangszustand ein, wodurch dessen Energieniveau gesenkt wird³⁾.

2. Für die Cyclisierung wird eine sehr reaktionsfähige Vorstufe eingesetzt, deren Energieniveau sich nur wenig von demjenigen des Übergangszustands unterscheidet. Dafür kommen in erster Linie Biradikale in Frage.

Zur Erleichterung einer Ringschlußreaktion muß weiterhin die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger einen möglichst positiven Wert annehmen. Das bedeutet, daß die beiden zu verknüpfenden Atome des Ausgangsstoffs durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen sich bevorzugt in nächster Nachbarschaft zueinander befinden sollen. Diese Forderung ist beispielsweise bei der Acyloinkondensation von ω -Dicarbonsäureestern mit Natrium erfüllt: Die beiden Estergruppen werden durch Adsorption auf der Metalloberfläche einander nahegebracht⁴⁾.

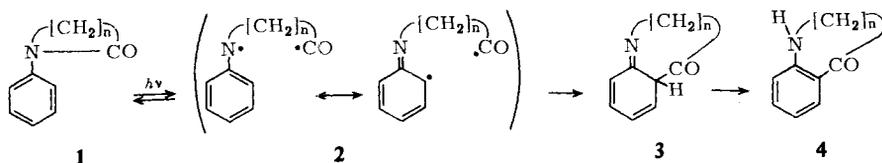
¹⁾ V. Mittel.: *M. Fischer*, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4295.

²⁾ *E. E. Eliel*, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 245 ff., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

³⁾ Vgl. z. B.: *K. Ziegler*, *A. Lüttringhaus* und *K. Wohlgemuth*, Liebigs Ann. Chem. **528**, 162 (1937).

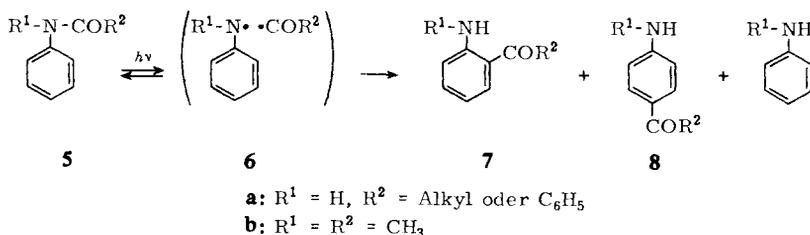
⁴⁾ *V. Prelog*, *L. Frenkiel*, *M. Kobelt* und *P. Barman*, Helv. chim. Acta **30**, 1741 (1947).

Alle bisher genannten Voraussetzungen für einen niedrigen Wert von ΔG^\ddagger bei der Synthese mittlerer Ringe sollten die Biradikale **2d** und **2e** erfüllen, die zu den neun- bzw. zehngliedrigen Ringen **3d** bzw. **3e** cyclisieren könnten. Bei Verwendung der *N*-Phenyl-lactame **1d** bzw. **1e** als Vorstufe dürfte die Acylgruppe von **2d** bzw. **2e** in einer für den Ringschluß günstigen Lage vorliegen.



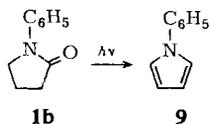
a: $n = 2$ **d:** $n = 5$
b: $n = 3$ **e:** $n = 6$
c: $n = 4$ **f:** $n = 11$

Da Anilide (**5**) photochemisch über das Radikalpaar **6** zu den *o*- und *p*-Aminophenyl-ketonen **7** und **8** umgelagert werden^{1,5)}, ist zu erwarten, daß auch die *N*-Acylbindung der Lactame **1** durch UV-Licht homolytisch zu **2** gespalten wird.



Als Modellverbindung für die geplante Ringerweiterung von **1** zu **3** belichteten wir zunächst *N*-Phenyl- β -propiolactam (**1a**)⁶⁾, weil bei der Cyclisierung von **2a** zu **3a** ein Sechsering entstehen sollte. Das Biradikal **2a** stabilisiert sich jedoch durch Spaltung in Formanil und Keten⁶⁾, anstatt zu **3a** zu cyclisieren.

Auch das homologe Lactam *N*-Phenyl-pyrrolidon-(2) (**1b**) wird durch UV-Licht nicht in der gewünschten Weise zu **4b** umgelagert, sondern in *N*-Phenyl-pyrrol (**9**) übergeführt. Über den Mechanismus dieser Reaktion, die formal eine Wasserabspaltung ist, jedoch über mehrere Zwischenstufen verläuft, werden wir gesondert berichten.

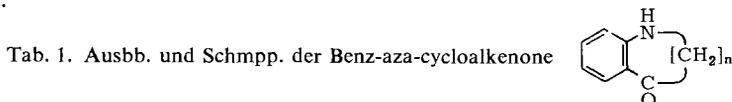


⁵⁾ Zusammenfassende Darstellung der Photoanilid-Umlagerung: V. I. Stenberg, *Organic Photochemistry*, Vol. I, S. 127, Herausgeber O. L. Chapman, Marcel Dekker Inc., New York 1967.

⁶⁾ M. Fischer, *Chem. Ber.* **101**, 2669 (1968).

Die Photolyse von *N*-Phenyl-piperidon-(2) (**1c**)⁷⁾ führt zu mehreren sehr instabilen Produkten, die wir nicht identifizieren konnten. Erst die Lactame **1d**⁷⁾, **1e** und **1f** mit mindestens sieben Ringgliedern werden durch UV-Licht in der erhofften Weise zu den Benz-aza-cycloalkenonen **4d**, **4e** bzw. **4f** umgelagert. Bislang ist noch ungeklärt, warum die Ringerweiterung bei Lactamen mit sechs und weniger Ringgliedern nicht einmal als Nebenreaktion auftritt.

Die Ausbeuten (Tab. 1) sind selbst bei den 9- und 10gliedrigen Ringen **4d** und **4e** gut. Als Lösungsmittel eignet sich am besten Äthanol. Wie bei einem Amino-arylketon zu erwarten⁸⁾, wird die Carbonylfunktion von **4** durch Äthanol nicht photo-reduziert.



Verbindung	n	Lösungsmittel	% Ausb. ^{a)}	Quantenausbeute ^{b)} [10 ⁻² Mol/Einstein]	Schmp.
4d	5	Methanol	31	7.1	74 ^o
		Äthanol	60		
		Äthanol	53 ^{c)}		
		Äthanol	87 ^{d)}		
		tert.-Butylalkohol	52		
		Acetonitril	10		
		Äther	12		
		Aceton	0		
4e	6	Äthanol	83	11.0	68 ^o
		Benzol	25		
4f	11	Äthanol	80	8.2	Öl

a) Berechnet auf umgesetzten Ausgangsstoff, Verwendung einer Quecksilber-Hochdrucklampe mit Corex-Filter.

b) Gemessen für 254-m μ -Strahlung in Methanol.

c) Verwendung eines Vycor-Filters.

d) Bestrahlung mit einer Niederdrucklampe.

Da die Ketone **4** durch das kurzweilige UV-Licht eines Quecksilber-Hochdruckbrenners zersetzt werden, eliminiert man Licht mit $\lambda < 260 \mu$ durch ein Corex-Filter, oder man bestrahlt mit dem 254- μ -Licht eines Niederdruckbrenners. Die Ringerweiterung kommt nach 30–50proz. Umsatz zum Stillstand, weil die UV-Absorption der Ketone **4d**–**f** (Abbild. S. 347) im Bereich des eingestrahlt Lichts stärker als die der Lactame **1d**–**f** ist. Bei -20° verläuft die Reaktion von **1d** zu **4d** etwas langsamer, jedoch mit gleicher Ausbeute wie bei $+20^\circ$.

Der präparative Wert der Photoumlagerung von *N*-Phenyl-lactamen liegt darin, daß mittlere und große benzokondensierte Ringe in einem Schritt aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen (s. unten) synthetisiert werden können.

⁷⁾ H. Krimm, Chem. Ber. **91**, 1057 (1958).

⁸⁾ G. Porter und P. Suppan, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 191; P. Suppan, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **72**, 321 (1968).

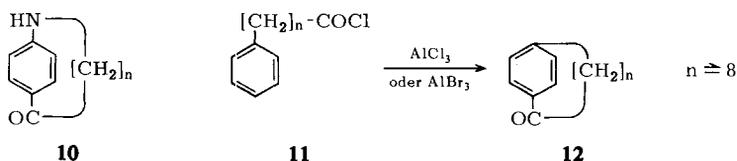
In Analogie zu den Mechanismen der Photoanilid-Umlagerung⁵⁾ und der Photo-Fries-Reaktion⁵⁾ tritt intermediär wahrscheinlich die biradikalische Zwischenstufe **2** auf. Trotzdem ist ein synchroner oder ein heteropolarer Umlagerungsmechanismus nicht auszuschließen.

Aus den Quantenausbeuten für die Bildung von **4d–f** (Tab. 1) ist zu ersehen, daß nur etwa 10% der von **1d–f** absorbierten Lichtquanten zur Umlagerung führen. Die Quantenausbeuten für die Bildung von *o*- und *p*-Methylamino-acetophenon (**7b** bzw. **8b**) aus *N*-Methyl-acetanilid (**5b**) liegen in der gleichen Größenordnung ($\Phi_o = 0.043$; $\Phi_p = 0.025$). Demnach kann der Cyclisierungsschritt **2** \rightarrow **3** nicht für die niedrigen Quantenausbeuten von **4d–f** verantwortlich sein⁹⁾. Die freie Aktivierungsenthalpie der Ringschlußreaktion ist also klein im Vergleich zum Energieinhalt der Biradikale **2d–f**.

Ob die Energie der Lichtquanten, die nicht zur Umlagerung führen, durch strahlungslose Desaktivierung von **1d–f** oder **5b** oder durch die Rückreaktionen **2** \rightarrow **1** bzw. **6b** \rightarrow **5b** verlorengeht, läßt sich anhand des vorliegenden experimentellen Materials nicht entscheiden.

Da bei der Photoanilid-Umlagerung neben dem *o*-Amino-arylketon **7** auch das *p*-Isomere **8** entsteht^{1,5)}, sollte man annehmen, daß die *N*-Phenyl-lactame **1** mit ausreichender Anzahl *n* an CH_2 -Gruppen teilweise zu den Paracyclophanen **10** reagieren.

Huisgen und Mitarbb.¹⁰⁾ stellten bei der Friedel-Crafts-Cyclisierung der ω -Phenyl-alkancarbonsäurechloride **11** zu den Paracyclophanen **12** fest, daß ein Ringschluß zur *p*-Stellung mit einer Kette von mindestens 9 Gliedern sterisch möglich ist.



Da **10** ($n = 11$) nicht einmal als Nebenprodukt aus *N*-Phenyl-laurolactam (**1f**) entsteht, wird die Acylgruppe von **2** vermutlich abgefangen, bevor sie sich vom Stickstoff und damit von der *o*-Stellung des Benzolrings entfernen kann.

Strukturbeweis für die Photolyseprodukte

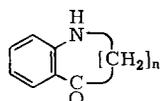
Aus den Massenspektren und Elementaranalysen ergibt sich, daß die Reaktionsprodukte isomer mit den eingesetzten *N*-Phenyl-lactamen sind. Die IR-Spektren (Tab. 2) zeigen Banden für NH, für eine konjugierte Carbonylgruppe und für einen *o*-disubstituierten Benzolring. Zum Vergleich sind in Tab. 2 die entsprechenden Banden von *o*-Methylamino-acetophenon (**7b**)¹¹⁾ angegeben. Wie man sieht, gleichen sich die $\text{C}=\text{O}$ - und die Aromaten-Banden mit steigender Ringgröße dem offenkettigen Aminoketon **7b** an.

⁹⁾ Die Quantenausbeute 0.04 für die Fragmentierung des β -Lactams **1a** liegt im gleichen Bereich⁶⁾.

¹⁰⁾ R. Huisgen, W. Rapp, I. Ugi, H. Walz und I. Glogger, Liebigs Ann. Chem. **586**, 52 (1954); R. Huisgen und I. Ugi, Chem. Ber. **93**, 2693 (1960).

¹¹⁾ G. Kempter und E. Schiewald, J. prakt. Chem. **28**, 169 (1965).

Tab. 2. IR-Banden der Benz-aza-cycloalkanone

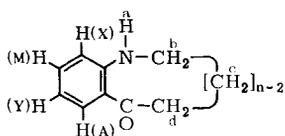


Verbindung	n	N—H	Frequenz [cm ⁻¹] C=O		
4d	5	3360	1662	753 ^{a)}	700 ^{b)}
4e	6	3350	1674	756 ^{a)}	691 ^{b)}
4f	11	3330	1630	745 ^{a)}	—
7b		3350	1630	748 ^{a)}	692 ^{b)}

a) stark; b) schwach.

In den NMR-Spektren (Tab. 3) findet man neben dem Signal des Protons am Stickstoff jeweils Multipletts von 4 aromatischen und von 2n aliphatischen Protonen. Die Methylenprotonen neben dem Stickstoff erscheinen bei $\tau = 6.7-6.9$ und die der Carbonylgruppe benachbarten Protonen bei $\tau = 7.1-7.2$. Der mit wachsender Ringgröße zunehmend schärfere Peak bei $\tau = 8.0-9.0$ ($2(n-2)H$) ist den mittleren CH_2 -Gruppen zuzuschreiben. Von den Signalen im aromatischen Bereich lassen sich nur diejenigen des größten Rings **4f** nach 1. Ordnung als AMXY-Typ interpretieren ($J_o = 8$ Hz; $J_m = 2-3$ Hz). Zum Vergleich sind in Tab. 3 die in bezug auf die aromatischen Protonen sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen von *o*-Methylamino-acetophenon (**7b**) angeführt.

Die lange Methylenkette von **4f** gestattet der Carbonylfunktion, sich nach innen zu drehen und mit der Aminogruppe eine Wasserstoffbrücke auszubilden. Dadurch wird das Signal des Protons am Stickstoff im Vergleich zu den kleineren Ringen beträchtlich nach tiefem Feld ($\tau = 1.26$) verschoben. Im gleichen Bereich ($\tau = 1.06$) tritt das Aminoproton der offenkettigen Verbindung **7b** auf.

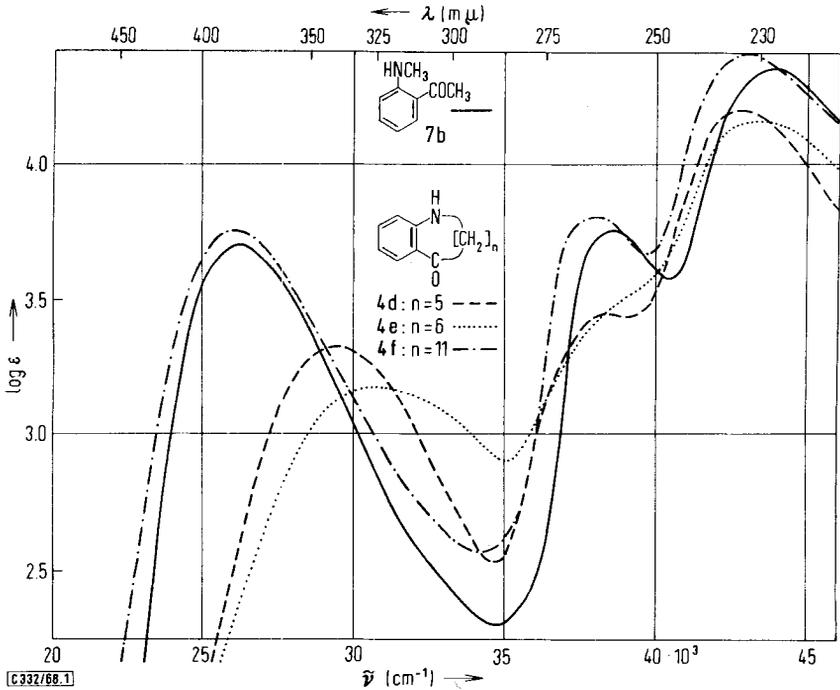
Tab. 3. NMR-Signale^{a)} der Benz-aza-cycloalkanone

Verbindung	n	a	b	c	d	aromat. Protonen
4d	5	6.4	6.9	8.0—8.7	7.2	2.57—3.40
4e	6	5.9	6.9	8.1—8.9	7.1	2.60—3.30
4f	11	1.26	6.7	8.0—9.0	7.2	2.35 (H _A); 2.73 (H _M); 3.32 (H _X); 3.52 (H _Y)
7b		1.06	7.10	—	7.48	2.30 (H _A); 2.64 (H _M); 3.40 (H _X); 3.46 (H _Y)

**7b**

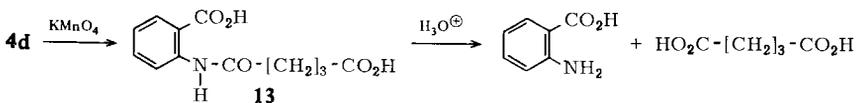
a) Bez. auf TMS = 10; Lösungsmittel CCl₄; 60 MHz.

In der Abbild. sind die UV-Spektren von **4d–f** dargestellt. Aus den sehr ähnlichen Spektren von **4f** und von *o*-Methylamino-acetophenon (**7b**) ist zu schließen, daß der *o*-Amino-benzoyl-Chromophor des 15gliedrigen Rings von **4f** eben angeordnet ist. Die längstwellige Bande des 9gliedrigen cyclischen Ketons **4d** und besonders diejenige des 10gliedrigen Ringketons **4e** ist hypsochrom verschoben und weniger intensiv. Offenbar ist die Carbonylgruppe von **4d** und stärker noch die von **4e** aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht¹²⁾.



Der spektroskopische Strukturbeweis der Photolyseprodukte wird durch chemische Reaktionen von **4d** erhärtet:

1. Die Carbonylfunktion erlaubt die Bildung eines Dinitrophenylhydrazons.
2. Der Stickstoff läßt sich acetylieren.
3. Durch wäßriges Kaliumpermanganat wird der heterocyclische Ring von **4d** an der Carbonylgruppe oxydativ zur Dicarbonsäure **13** geöffnet. **13**, das wir zum Vergleich aus Anthranilsäure und Glutarsäureanhydrid herstellen, läßt sich mit

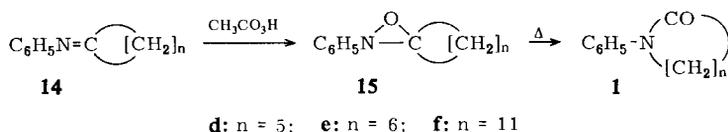


¹²⁾ Auch aus den Frequenzen der C=O-Valenzschwingungen (Tab. 2) ist herauszulesen, daß die Konjugation mit dem Benzolring abnimmt in der Reihenfolge **4f**, **4d**, **4e**.

Schwefelsäure zu Anthranil- und Glutarsäure hydrolysieren. Mit diesem Abbau ist die aus den spektroskopischen Daten folgende Verknüpfung der Ringe von **4d** eindeutig bewiesen.

Darstellung der Ausgangsstoffe

Die von *Krimm*⁷⁾ beschriebene Synthese von *N*-Phenyl- ϵ -caprolactam (**1d**) aus Cyclohexanon-anil (**14d**) läßt sich auf die Herstellung von **1e** und **1f** übertragen. Für eine optimale Ausbeute an **1f** ist die Oxydation in Methylenchlorid anstatt in Äther durchzuführen. Die intermediär auftretenden Oxaziridine **15d** – **f** brauchen nicht isoliert zu werden.



Herrn Prof. Dr. *Eugen Müller* danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Görres-Gesellschaft* sei für finanzielle Unterstützung gedankt. Die *Farbenfabriken Bayer AG* stellten mir freundlicherweise *N*-Phenyl- ϵ -caprolactam zur Verfügung.

Beschreibung der Versuche

Cycloheptanon-anil (14e): 22.4 g (0.20 Mol) *Cycloheptanon*, 18.6 g (0.20 Mol) *Anilin* und 100 mg *Zinkchlorid* in 150 ccm *Benzol* werden am Wasserabscheider gekocht, bis kein Wasser mehr übergeht (4 Std.). Nach dem Abdampfen des *Benzols* destilliert man die unverbrauchten Ausgangsstoffe bei 12 Torr und *Cycloheptanon-anil* bei 0.4 Torr. Sdp._{0.4} 92–96°. Ausb. 19.0 g (51%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ (187.3) Ber. C 83.37 H 9.15 N 7.48

Gef. C 83.12 H 9.26 N 7.66 Mol.-Gew. 187 (Massenspektrum)

Cyclododecanon-anil (14f): Äquimolare Mengen *Cyclododecanon* und *Anilin* werden nach obiger Vorschrift in *Toluol* umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält das *Anil* mit Sdp._{0.4} 144–146° in 55proz. Ausb.

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}$ (257.4) Ber. C 83.99 H 10.57 N 5.44

Gef. C 83.78 H 10.76 N 5.22 Mol.-Gew. 257 (Massenspektrum)

N-Phenyl- ω -*önantholactam (1e)*: Zu 18.7 g (0.10 Mol) *Cycloheptanon-anil (14e)* in 100 ccm absol. Äther werden unter Eiskühlung und Rühren in 1 Stde. 16.7 g (0.11 Mol) 50proz. *Peressigsäure* getropft. Man läßt die Mischung noch 1 Stde. bei 0° und eine weitere Stde. bei 20° stehen, gießt anschließend in eine Lösung von 34 g K_2CO_3 in 200 ccm Wasser und äthert aus. Die über MgSO_4 getrocknete äther. Phase wird abgedampft und der Rückstand in 80 ccm *Xylol* 5 Min. gekocht. Nach Abdampfen des *Xylols* destilliert man bei 145–154°/0.4 Torr 6.5 g rot gefärbtes *Lactam 1e*. Das rohe *Lactam* wird an Al_2O_3 (Akt.-St. II) mit *Benzol* chromatographiert. Sobald die rote Verunreinigung eluiert ist, wäscht man das *Lactam* mit Äther heraus. Ausb. 6.3 g (31%). Zur Analyse wird eine Probe erneut destilliert.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$ (203.3) Ber. C 76.81 H 8.43 N 6.89

Gef. C 76.63 H 8.71 N 7.10 Mol.-Gew. 203 (Massenspektrum)

N-Phenyl-*o*-lauro lactam (**1f**): Zu 7.7 g (30 mMol) *Cyclododecanon-anil* (**14f**) in 8 ccm Methylenchlorid tropft man unter Eiskühlung und Rühren 5.0 g (33 mMol) 50proz. *Peressigsäure*, läßt je eine Stde. bei 0° und bei 20° stehen und gießt in 10.0 g K_2CO_3 in 60 ccm Wasser. Man äthert aus, erhitzt nach dem Abdampfen 5 Min. in 30 ccm Xylol und destilliert bei 0.4 Torr 3.2 g *Cyclododecanon* (Sdp._{0.4} 90–95°) und 3.8 g (47%) **1f** vom Sdp._{0.4} 165–168°. Schmp. 120–121° (Äther).

$C_{18}H_{27}NO$ (273.4) Ber. C 79.07 H 9.95 N 5.12

Gef. C 78.20 H 9.87 N 5.10 Mol.-Gew. 273 (Massenspektrum)

Photolysen

Die Belichtungen wurden mit dem 450-W-Quecksilber-Hochdruck-Brenner Nr. 678A–36 der Fa. Engelhard Hanovia, Inc., Newark, N.J., USA, und mit der 100-W-Quecksilber-Niederdrucklampe der Fa. A. Gränzel, Karlsruhe, durchgeführt. Die in Tab. 1 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 . Die Reaktionslösungen wurden durch Einleiten von Reinstickstoff sauerstofffrei gehalten und gerührt. Das für die Chromatographie verwandte Aluminiumoxid hatte die Aktivität III. Die Quantenausbeuten wurden nach einem bereits beschriebenen Verfahren⁶⁾ bestimmt.

N-Phenyl-pyrrol (**9**): 1.0 g (6.2 mMol) *N*-Phenyl-pyrrolidin-(2) (**1b**) in 120 ccm Isopropylalkohol werden 4.5 Stdn. mit dem Hochdruckbrenner (Corex-Filter) bestrahlt. Durch Chromatographie an Al_2O_3 mit Petroläther erhält man 225 mg (34%) *N*-Phenyl-pyrrol (**9**) vom Schmp. 56°. Benzol eluiert 260 mg **1b**.

7-Oxo-2.3.4.5.6.7-hexahydro-1H-benzo[b]azonin (**4d**): 7.0 g (37.0 mMol) *N*-Phenyl-*ε*-caprolactam (**1d**) werden in 500 ccm Äthanol 9 Stdn. mit der Niederdrucklampe bestrahlt. Nach dem Abdampfen chromatographiert man an Al_2O_3 mit Petroläther/Benzol (4:1). Sobald 2.6 g (87%) **4d** eluiert sind, wird der Ausgangsstoff (4.0 g) mit Benzol/Äther (9:1) herausgewaschen. Schmp. 74° (Äther).

$C_{12}H_{15}NO$ (189.3) Ber. C 76.15 H 7.99 N 7.40

Gef. C 76.18 H 8.01 N 7.68 Mol.-Gew. 189 (Massenspektrum)

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von **4d**: 38.0 mg (0.20 mMol) **4d** und 44 mg (0.22 mMol) 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 2 ccm Äthanol werden mit 0.5 ccm halbkonz. Schwefelsäure 5 Min. gekocht. Nach dem Abdampfen des Äthanol äthert man aus, schüttelt die Ätherphase mit $NaHCO_3$ -Lösung, trocknet über $MgSO_4$ und kristallisiert aus Äther/Äthanol um: 45 mg Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 208°.

$C_{18}H_{19}N_5O_4$ (369.4) Ber. C 58.53 H 5.19 N 18.96

Gef. C 58.45 H 5.20 N 18.93 Mol.-Gew. 369 (Massenspektrum)

N-Acetyl-7-oxo-2.3.4.5.6.7-hexahydro-1H-benzo[b]azonin: 50 mg (0.26 mMol) **4d** in 2 ccm Pyridin werden mit 1.5 ccm Acetanhydrid versetzt. Nach 20 Stdn. dampft man ab, nimmt in Äther auf und wäscht nacheinander mit verd. Salzsäure und einer $NaHCO_3$ -Lösung. Die über $MgSO_4$ getrocknete Ätherphase wird abgedampft und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert: 45 mg (74%) Acetylderivat vom Schmp. 87°.

$C_{14}H_{17}NO_2$ (231.3) Ber. C 72.70 H 7.41 N 6.06

Gef. C 72.85 H 7.69 N 6.36 Mol.-Gew. 231 (Massenspektrum)

o-Carboxy-glutaranilsäure (**13**): 3.08 g (22.5 mMol) Anthranilsäure und 2.60 g (22.8 mMol) Glutarsäureanhydrid werden in 50 ccm absol. Benzol 2 Stdn. unter Rühren gekocht. Nach dem

Abdampfen löst man in $2n$ H_2SO_4 , äthert aus, trocknet die Ätherphase über $MgSO_4$ und zieht den Äther ab: 5.10 g (90%) **13**, Schmp. 149° (Essigester/Benzol).

$C_{12}H_{13}NO_5$ (251.3) Ber. C 57.37 H 5.22 N 5.58
Gef. C 57.54 H 5.25 N 5.67 Mol.-Gew. 251 (Massenspektrum)

Abbau von 4d: 100 mg (0.53 mMol) **4d** und 500 mg $KMnO_4$ (31 mMol) in 10 ccm Wasser werden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man entfärbt mit $NaHSO_3$, säuert mit verd. Salzsäure an und äthert aus. Die Ätherphase wird mit Natronlauge ausgezogen, die wäbr. Phase mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers erhält man 74 mg (56%) *o*-Carboxy-glutaranilsäure (**13**) vom Schmp. 149° (Essigester/Benzol). Keine Depression des Misch-Schmp. mit dem vorstehenden Präparat.

10 mg (0.04 mMol) **13** werden in 1 ccm *halbkonz.* Schwefelsäure $1/2$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Man verdünnt mit Wasser und erhält durch Ausäthern 3 mg Glutarsäure. Die wäbr. Phase wird mit $NaOH$ alkalisch gemacht und mit Essigsäure schwach angesäuert. Durch Ausschütteln mit Äther erhält man 4 mg Anthranilsäure.

8-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-benzo[b]azecin (4e): 1.0 g (4.9 mMol) *N*-Phenyl- ω -önantholactam (**1e**) in 120 ccm Äthanol werden 3 Stdn. mit der Hochdrucklampe (Corex-Filter) bestrahlt und wie **4d** aufgearbeitet. Schmp. 68° (Petroläther).

$C_{13}H_{17}NO$ (203.3) Ber. C 76.81 H 8.43 N 6.89
Gef. C 76.73 H 8.55 N 7.05 Mol.-Gew. 203 (Massenspektrum)

1-Aza-2.3-benzo-cyclopentadecen-(2)-on-(4) (4f): 1.0 g (3.7 mMol) *N*-Phenyl- ω -laurolactam (**1f**) werden wie vorstehend bestrahlt und aufgearbeitet. Das Produkt wird bei 180° (Bad)/0.4 Torr destilliert.

$C_{18}H_{27}NO$ (273.4) Ber. C 79.07 H 9.95 N 5.12
Gef. C 79.02 H 10.26 N 5.17 Mol.-Gew. 273 (Massenspektrum)

Das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon* wird hergestellt, wie oben beschrieben. Schmp. $159-160^\circ$ (Äther/Äthanol).

$C_{24}H_{31}N_5O_4$ (453.5) Ber. C 63.56 H 7.89 N 15.43
Gef. C 63.55 H 7.07 N 15.26 Mol.-Gew. 453 (Massenspektrum)

[332/68]