

B. Behjati

Department of Chemistry, National University of Iran, Tehran, Iran

und

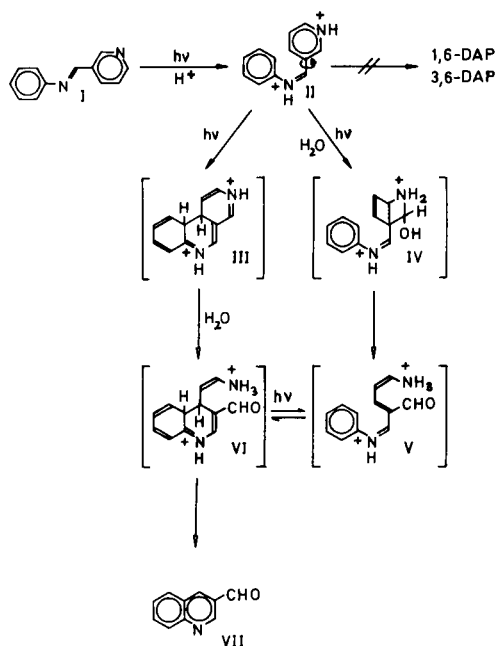
Th. Bluhm (1)

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, Düsseldorf, West Germany
Eingegangen am März 27, 1979

β -Pyridinalanilin läßt sich im Gegensatz zu allen anderen als Schiffsbasen vorliegenden Diazastilbenen nicht zu Diazaphenanthrenen cyclisieren. Stattdessen ergibt sich durch Photohydration Chinolin-3-aldehyd.

J. Heterocyclic Chem., **16**, 1639 (1979).

Durch Photocyclodehydrierung der Diazastilbene sind alle Diazaphenanthrene (DAP), abgesehen vom 1,6- und 3,6-DAP, zugänglich (2-4). Aus den UV-Spektren in organischen Lösungsmitteln ist ersichtlich, daß die als Schiffsbasen vorliegenden Diazastilbene (Benzylidenaminopyridine und Pyridinalaniline) nicht-planar sind. Die Spektren ähneln dem des Benzylidenanilins (5). Erst nach Blockierung des freien Elektronenpaares am Azomethinstickstoff ergeben sich planare Konformationen mit stilbenähnlichen UV-Spektren die zu den cyclisierbaren *cis*-Isomeren photoisomerisiert werden können. Die Bestrahlung der Schiffsbasen in Schwefelsäure führt daher über *trans-cis*-Photoisomerisierung und anschließende Photocyclodehydrierung zu den entsprechenden DAP (4). Daneben lassen sich in den Reaktionsmischungen die Edukte und in allen Fällen Spuren von Chinolin-aldehyden nachweisen (4).



Abweichend ergibt die Bestrahlung von β -Pyridinalanilin (I) in 96 %iger Schwefelsäure nicht das erwartete 1,6- und/oder 3,6-DAP sondern Chinolin-3-aldehyd (VII). Weder I noch 1,6-DAP, das nach klassischem Verfahren herstellbar ist (6), ergibt dagegen nach längerem Stehen im Dunkeln in konzentrierter Schwefelsäure Aldehyde. VII kann daher auch nicht durch Zersetzung von 3,6-DAP entstehen. Da sich ferner bei der Bestrahlung von 1,6-DAP in 96 %iger Schwefelsäure kein Aldehyd isolieren oder nachweisen läßt kann ein DAP auch als Zwischenstufe bei der photochemischen Bildung von VII ausgeschlossen werden. Als wahrscheinlicher Mechanismus verbleibt dann die irreversible Photohydration des Pyridinringes (7). Übereinstimmend entsteht bei der Bestrahlung von I in wasserfreier Trifluoressigsäure kein Aldehyd, jedoch lassen sich UV-spektroskopisch Spuren von Diazaphenanthren(en) nachweisen. Das Photohydrationsprodukt V könnte über das Dewar Pyridin IV (7) des *cis*- β -Pyridinalanilins (II) entstehen, anschließend zu VI cyclisieren und schließlich VII ergeben. Denkbar wäre aber auch eine Photohydration des intermediären diprotonierten Dihydro-3,6-DAP (III) (3,4). Ein intermediäres Dihydro-1,6-DAP würde dagegen 3-Ethenalchinolin ergeben.

EXPERIMENTELLES

Zweihundert ml. 96%ige Schwefelsäure mit I ($3 \cdot 10^{-3}$ M) wurden 20 Std. mit einem Quecksilberhochdruckbrenner 400 W (doppelwandiger Quarzkühlmantel) bei 25° bestrahlt und die Reaktion UV-spektroskopisch verfolgt. Das Reaktionsgemisch wurde nach (4) aufgearbeitet. Es ergaben sich 20% Chinolin-3-aldehyd, das durch Vergleich seiner physikalischen und spektroskopischen Daten mit einer authentischen Probe identifiziert wurde.

LITERATURVEZEICHNIS

- (1) Korrespondenzautor.
- (2) H.-H. Perkampus und G. Kassebeer, *Ann. Chem.*, **696**, 1 (1966).

© HeteroCorporation

- (3) H.-H. Perkampus und Th. Bluhm, *Tetrahedron*, **28**, 2099 (1972).
- (4) H.-H. Perkampus und B. Behjati, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 511 (1974).
- (5) Th. Bluhm, J. V. Knop und B. Behjati, *Croat. Chem. Acta*, **52**, 29 (1979).
- (6) J. Mlochowski, W. Sliwa und L. Achremowicz, *Rocz. Chem.*, **48**, 787 (1974).
- (7) K. E. Wilzbach und D. J. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2178 (1970).

English Summary.

The Schiff base, 3-pyridinal aniline was cyclized *via* photohydration into quinoline-3-carbaldehyde in 20% yield.