

PHOTOCHEMISCHE SYNTHESE HETEROCYCLISCHER FÜNFRINGE

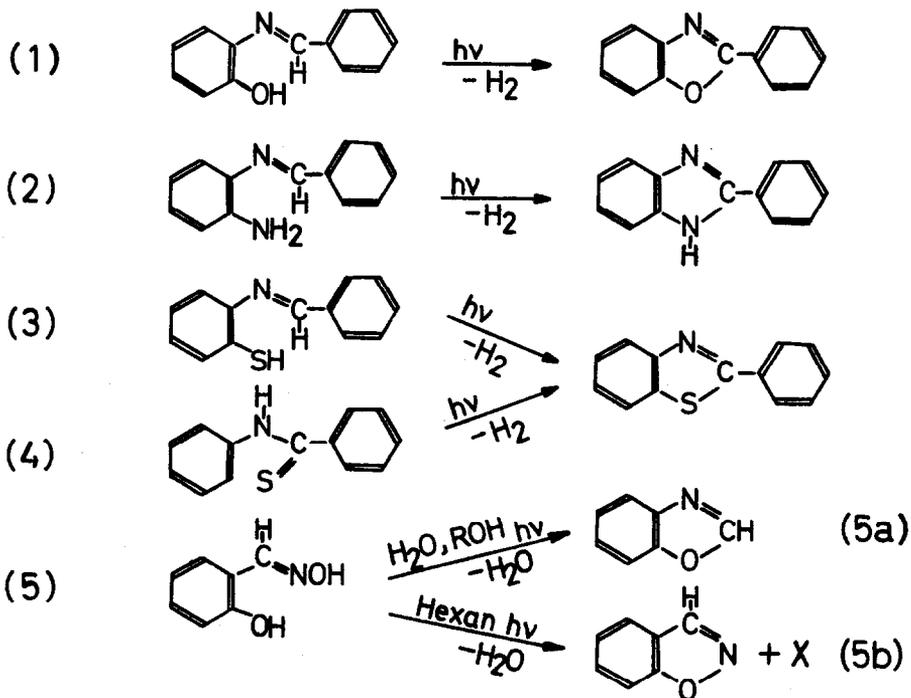
K. H. Grellmann und E. Tauer

Max-Planck-Institut für Spektroskopie
34 Göttingen, Bunsenstraße 10

(Received 24 February 1967)

Die Photochemie aromatischer Schiffischer Basen ist von Interesse, weil diese Verbindungen durch die -C=N-Verknüpfung der beiden aromatischen Reste eine Mittelstellung zwischen Azobenzolen und Stilbenen einnehmen.

Wir haben das photochemische Verhalten substituierter Schiffischer Basen und verwandter Verbindungen untersucht und in einigen Fällen Ringschlußreaktionen gefunden, bei denen der Substituent an der Ringbildung beteiligt ist:



Die Photoprodukte der Reaktionen (1) - (4) wurden durch Vergleich der UV-Absorptionsspektren und der Schmelzpunkte sowie durch Mischschmelzpunkte mit authentischen Proben identifiziert. Bei den Produkten der Reaktion (5) wurden die UV-Spektren und die Gaschromatogramme mit authentischen Proben verglichen. Verfolgt man die Bildung der Ringverbindungen im UV-Spektrum, so beobachtet man isosbestische Punkte (mit Ausnahme der Reaktion (5b)), was darauf hindeutet, daß Nebenreaktionen höchstens eine untergeordnete Rolle spielen.

Besonders interessant erscheint die große Abhängigkeit vom Lösungsmittel bei Reaktion (5). In Wasser, Methanol und Äthanol erfolgt eine Beckmannsche Umlagerung der $-C=N$ -Gruppe, und es bildet sich ausschließlich Benzoxazol (Reaktion (5a)). In Hexan erfolgt diese Umlagerung nicht, es bildet sich Benzisooxazol und daneben eine noch nicht identifizierte Substanz (Reaktion (5b)). In Tetrahydrofuran und Acetonitril entstehen Benzoxazol und Benzisooxazol nebeneinander.

Mit Ausnahme der Reaktion (4), die nur in Gegenwart von Sauerstoff abläuft, erfolgt die photochemische Zyklisierung auch in entgasteten Lösungen. Eine der Reaktion (4) analoge Umsetzung mit Benzanilid findet nicht statt. Eine Belichtung von o-Hydroxybenzalanilin ergibt ein noch nicht identifiziertes Photoprodukt (isosbestische Punkte im UV-Absorptionsspektrum und gleiche Lage der Maxima wie bei Produkt X in Reaktion (5b)).

Alle Reaktionen (mit Ausnahme von (5a)) verlaufen glatt in Hexan als Lösungsmittel, während in Alkohol bei (1) und (4) Zersetzung eintritt. Belichtet wurde zur Aufnahme der UV-Spektren direkt in der Quarz-Meßküvette mit einer 100 W Quecksilber-Mitteldrucklampe oder zur präparativen Darstellung mit einer 200 W Quecksilber-Tauchlampe mit Quarzmantel.

Über zur Zeit laufende Untersuchungen zum Mechanismus dieser Reaktionen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.