

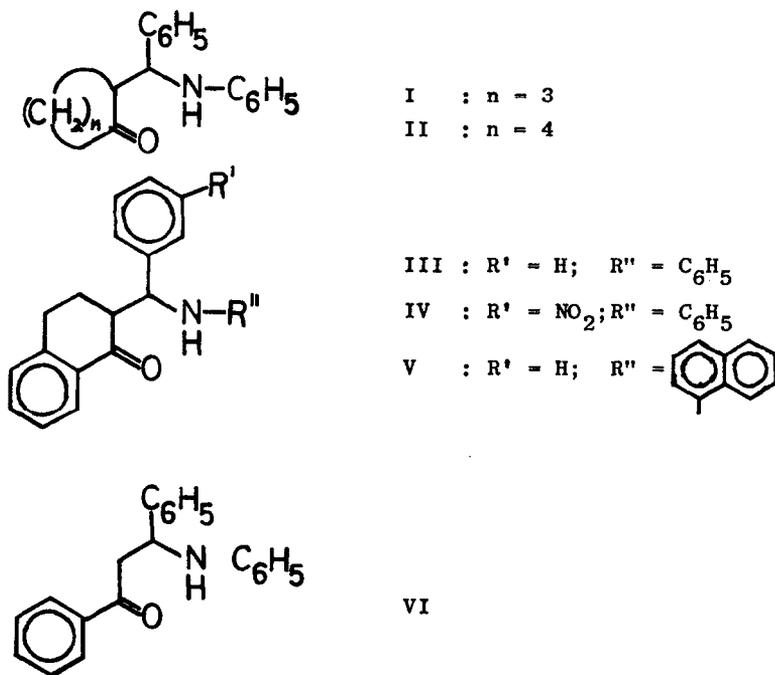
Photochemische Reaktionen von Mannichbasen aromatischer Amine

H.J. Roth, E. Schumann, H. George und F. Assadi

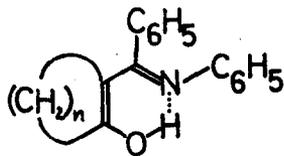
Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn.

(Received in Germany 26 April 1968; received in UK for publication 2 May 1968)

Bei der Bestrahlung der Mannichbasen I bis VI in Tetrahydrofuran, Acetonitril oder Methanol (2-3%ige Lsg. bzw. etwa 0,01 molar) mit einem Quecksilberhochdruckbrenner entstehen durch photochemische Dehydrierung als Hauptprodukte Azomethine, die sich als Enole VII bis XII isolieren lassen. Daneben werden in geringerem Umfang durch radikalische Fragmentierung und Rekombination tetra- oder pentasubstituierte Pyrrole gebildet.

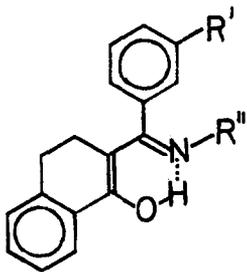
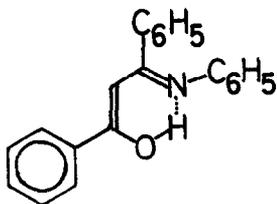
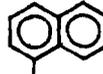


VII-XII sind gelbe, kristalline Verbindungen, die sich mit Mineralsäure zu 1,3-Diketonen und aromatischen Aminen hydrolysieren lassen:



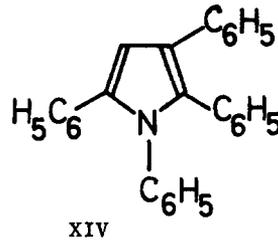
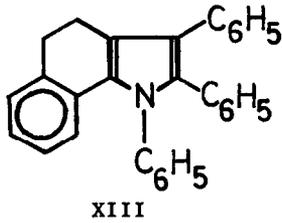
VII : n = 3

VIII : n = 4

IX : R' = H; R'' = C₆H₅X : R' = NO₂; R'' = C₆H₅XI : R' = H; R'' = 

XII

Das aus III entstandene Pyrrol besitzt wahrscheinlich die Konstitution XIII, das aus VI erhaltene Pyrrol hat die Struktur XIV, bewiesen durch die Identität mit nach ¹⁾ synthetisierter, authentischer Substanz. Die restlichen Pyrrol-Derivate konnten bisher nur chromatographisch nachgewiesen werden.



Mannich- basen	Schmp.	λ_{\max} in nm
I	139°	248, 293
II	144°	248, 295
III	140-142°	251, 294
IV	165-166°	250, 290
V	170°	251, 336
VI	167°	247, 290

Azomethine	Schmp.	Ausbeute	λ_{\max} in nm
VII	137°	30 %	239, 365
VIII	115°	30 %	240, 360
IX	130-132°	45 %	260, 404
X	133-135°	25 %	260, 400
XI	155-158°	50 %	405
XII	100°	90 %	255, 376

XIII : Schmp. 215°	λ_{\max} 276, 305 nm
XIV : Schmp. 196°	λ_{\max} 260, 300 nm

Eine ausführliche Beschreibung der Versuche und photochemischer Reaktionen weiterer 3-Aminoketone erfolgt an anderer Stelle.

Literatur

- 1) R.W.L. CLARKE u. A. LAPWORTH, Chem.Soc. (London) 91, 704 (1907)