

Chemie angeregter Zustände, III. Mitt.:
Photochemische Einbaureaktionen an aromatischen Azomethinen (1)

M. Scholz, H. Herzsuh, M. Mühlstädt

Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 15 May 1968; received in UK for publication 23 May 1968)

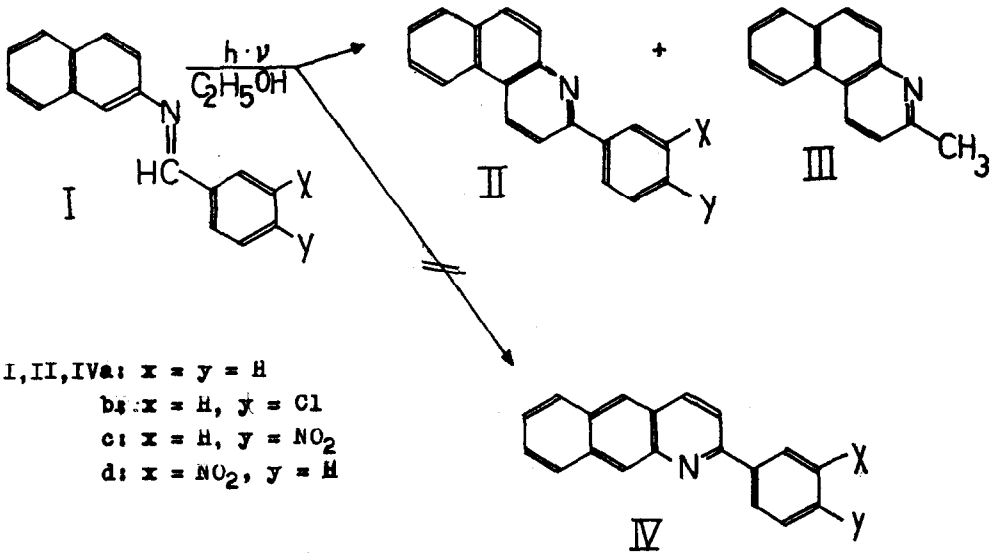
Die Photocyclisierung der Azomethine des Typs $Ar-N=CH-Ar$ zu Phenanthridinderivaten gelingt im allgemeinen nur in konz. Schwefelsäure und liefert ein schwer zu trennendes Gemisch mehrerer Komponenten (2).

J. S. Shannon, H. Silbermann und S. Sternhell fanden, daß bei Bestrahlung der Schiff'schen Base aus β -Naphthylamin und Benzaldehyd in Äthanol 2-Phenyl-5,6-benzochinolin entsteht (3). Im Verlaufe der Reaktion wird ein C_2 -Fragment eingebaut, das wahrscheinlich aus Acetaldehyd stammt. Dieser kann durch Photooxydation aus Äthanol gebildet werden. Die Einbaureaktion gelingt auch bei Verwendung höherer primärer Alkohole als Lösungsmittel (4). Wir fanden, daß sich diese Reaktion auf verschiedene Azomethine ausdehnen läßt und Substituenten (Cl, NO_2) in der Aldehydkomponente die Reaktion nicht stören.

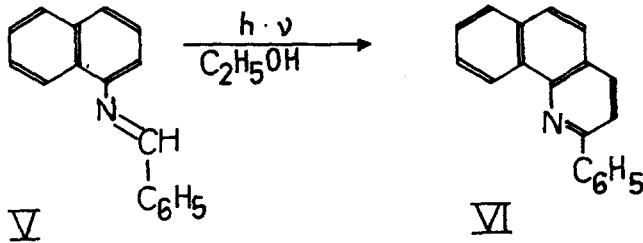
Ergebnisse: Die Bestrahlung der Schiff'schen Base I in Äthanol führt neben nicht weiter identifizierten Spuren anderer Produkte zu den 5,6-Benzochinolin II und III, wobei II als Hauptprodukt auftritt. Der Einbau erfolgt selektiv in α -Position des Naphthalinkerns. Ein Einbau in β -Stellung zu IV wurde nicht beobachtet. Verbindung III entsteht vermutlich durch teilweise Verdrängung der Benzaldehydkomponente in I durch Acetaldehyd, dessen Schiff'sche Base dann in Reaktion tritt.

Falls die Freie Valenz F_R^* im ersten Anregungszustand auch für diese Reaktion ein geeigneter HMO-Index darstellt, so ist wegen $F_\alpha^* > F_R^*$ im Naphthalinkern in allen untersuchten Fällen die Selektivität verständlich. (Frühere Untersuchungen zur selektiven Photocyclisierung von Stilbenen ergaben Übereinstimmung zwischen aus F_R^* -Werten berechneten und experimentell erhaltenen Ergebnissen.)

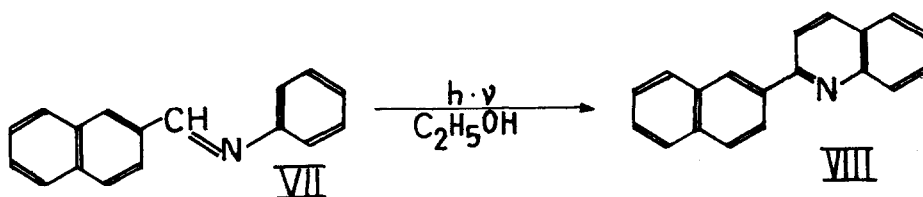
tenen Cyclisierungsrichtungen (1,5)).



Ein Einbau in β -Position lässt sich erreichen, wenn die α -Position besetzt ist. So erhält man aus der Schiff'schen Base des α -Naphthylamins und Benzaldehyd (V) das 2-Phenyl-7,8-benzochinolin (VI):



Interessant war die Frage, ob der Einbau auch zwischen einem Azomethin-C-Atom und einem Benzolring möglich ist. Wir bestrahlten daher die Schiff'sche Base VII und erhielten in etwa 10proz. Ausbeute 2-(β -Naphthyl-)chinolin (VIII):



Experimentelles: 250 ml einer $5 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung des Azomethins in abs. Äthanol wurden in einem Quarzkolben mit Kühlschlange und Rührer mit dem ungefilterten Licht einer Hg-Dampflampe bestrahlt. Durch Dünnschichtchromatographie wurde der Verlauf der Reaktion verfolgt. Nach Verbrauch des Ausgangsproduktes wurde der Alkohol abdestilliert und das Reaktionsprodukt mit Benzol an einer Al_2O_3 -Säule aufgetrennt. Die Identifizierung erfolgte durch UV-Spektroskopie und Vergleich der Spektren mit Literaturdaten bzw. Spektren authentischer Substanzen, bei den substituierten Verbindungen IIb - d aus Ähnlichkeitsvergleichen und IR-Spektren. Die notwendigen Bestrahlungszeiten lagen zwischen 10 und 50 Stunden.

Literaturverzeichnis

- (1) II. Mitt.: M. Scholz, F. Dietz, M. Mühlstädt, Z. Chem. **7**, 329 (1967)
- (2) M. G. Badger, G. P. Joshua, G. E. Lewis, Tetrahedron Letters Nr. 49, 3711 (1964)
- (3) I. S. Shannon, H. Silbermann, S. Sternhell, Tetrahedron Letters Nr. 12, 659 (1964)
- (4) P. J. Collin, H. Silbermann, S. Sternhell, S. Suguwoz, Tetrahedron Letters Nr. 23, 2063 (1965)
- (5) M. Scholz, M. Mühlstädt, F. Dietz, Tetrahedron Letters Nr. 7, 665 (1967)