

Photochemische Reaktionen, V ¹

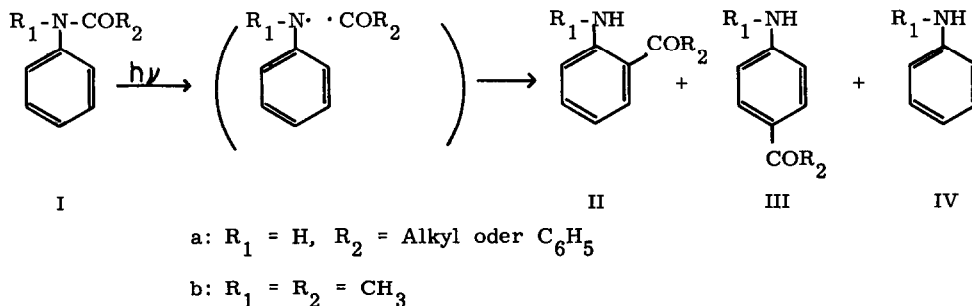
PHOTOCHEMISCHE SYNTHESE MITTLERER UND GROSSER STICKSTOFFHALTIGER RINGE

Martin Fischer

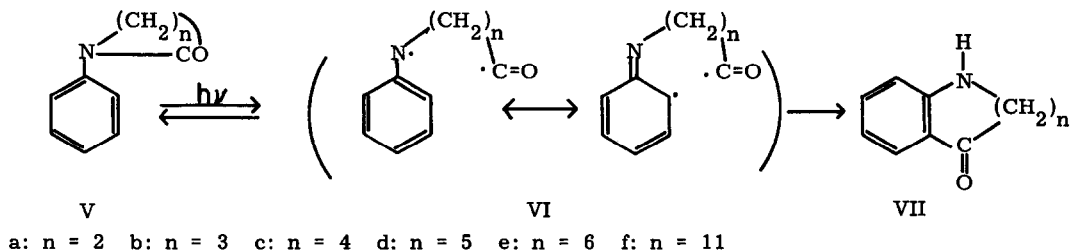
Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Received in Germany 18 June 1968; received in UK for publication 8 July 1968)

Anilide (Ia) werden durch UV-Licht zu den o- und p-Aminophenylketonen IIa bzw. IIIa umgelagert und teilweise zu Anilin (IVa) entacetyliert ². Die Reaktion verläuft über ein Radikalpaar.



Verbindet man den Säurerest R_2 von I über eine Kette von CH_2 -Gruppen mit dem Stickstoffatom, so gelangt man zu dem N-Aryllactam V. Falls V in Analogie zu Ia photochemisch auch an der N-Acylbindung gespalten wird, entsteht das Biradikal VI, das zu dem Keton VII cyclisieren kann.



Bevor wir die Photochemie von V untersuchten, bestrahlten³ wir in einem Vorversuch N-Methyl-acetanilid (Ib) in benzolischer Lösung, denn bislang wurden noch keine Photoumlagerungen von N-alkylierten Aniliden beschrieben. Es entstanden die erwarteten Produkte: o-Methylamino-acetophenon⁴ (IIb, Ausbeute: 33%), p-Methylamino-acetophenon⁵ (IIIb, 19%) und N-Methylanilin (IVb, 4%). Offensichtlich beeinträchtigt ein N-Alkylsubstituent die lichtinduzierte Acylwanderung nicht.

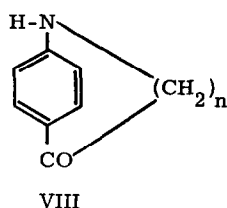
Das erste N-Aryllactam, das wir belichteten, N-Phenyl- β -propiolactam (Va), lagert sich nicht in VIIa um, sondern wird in Formanil und Keten gespalten¹. Auch die homologen Lactame Vb und Vc gehen Ausweichreaktionen ein, über die wir später berichten werden.

Erst die Lactame Vd, Ve und Vf mit 7, 8 bzw. 13 Ringgliedern werden beim Bestrahlen in Äthanol in der erhofften Weise zu den cyclischen Ketonen VIId, VIIe und VIIf umgelagert⁶. Die Ausbeuten (Tab. 1) sind selbst bei den 9- und 10-gliedrigen Ringen Vd und Ve gut, obwohl mittlere Ringe entstehen, die im allgemeinen ein Minimum in der Bildungstendenz aufweisen.

Tab. 1 Ausbeuten und physikalische Daten von V

Produkt	Ausbeute	Schmp.	λ_{\max}	$\log \epsilon$	λ_{\max}	$\log \epsilon$	λ_{\max}	$\log \epsilon$
			[$m\mu$]		[$m\mu$]		[$m\mu$]	
Vd	60%	74°	234	4.23	260	3.45	338	3.33
Ve	83%	68°	230	4.19	-	-	328	3.16
Vf	80%	Öl	232	4.41	262	3.59	381	3.47

In Analogie zur Photoanilid-Umlagerung sollte man erwarten, daß die Lactame V mit einer ausreichenden Anzahl CH_2 -Gruppen sich teilweise zum Paracyclophan VIII umlagern. Ein solches Produkt entsteht jedoch selbst aus dem 13-gliedrigen Lactam Vf nicht, obwohl 11 CH_2 -Gruppen für eine spannungsfreie Verknüpfung mit der para-Stellung ausreichen⁷.



Gemisch aus IIIb und p-Dimethylamino-acetophenon, das wir chromatographisch auftrennten. Dadurch gelang es, den von Staudinger angegebenen Schmp. 58° auf 104° anzuheben.

- (6) Die Produkte lassen sich durch Chromatographie an Al_2O_3 mit Petroläther/Benzol isolieren.
- (7) Bei der Cyclisierung von ω -Phenyl-alkancarbonsäurechloriden unter Friedel-Crafts-Bedingungen genügen bereits neun CH_2 -Gruppen für den Ringschluß zur para-Stellung. Vgl. R. Huisgen, W. Rapp, I. Ugi, H. Walz und I. Glogger, Liebigs Ann. Chem. 586, 52 (1954).