

Photochemische Reaktionen, VII¹

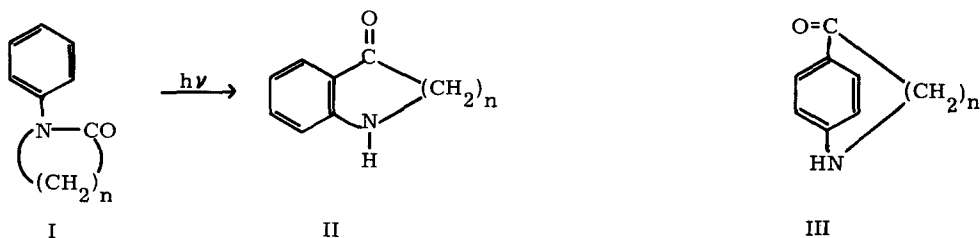
PHOTOUMLAGERUNGEN VON N-ARYL-LACTAMEN ZU PARACYCLOPHANEN

Martin Fischer

Chemisches Institut der Universität Tübingen²

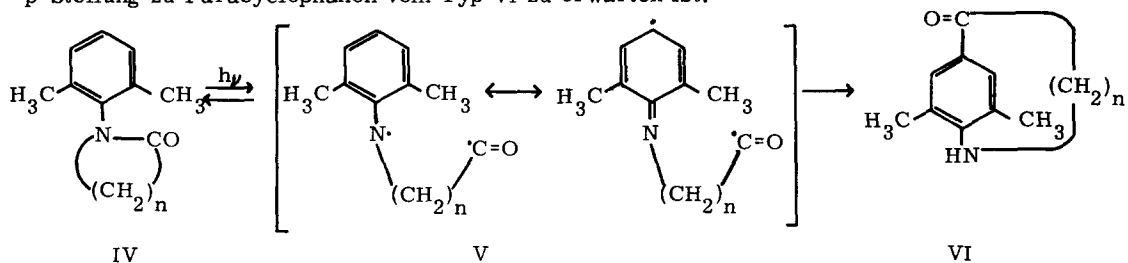
(Received in Germany 25 April 1969; received in UK for publication 8 May 1969)

N-Phenyl-lactame (I) werden durch UV-Licht in die cyclischen Ketone II umgelagert^{1, 3}. Paracyclophane der Struktur III treten dabei nicht auf^{1, 3}, obwohl bei der Photoumlagerung von Aniliden neben o- auch p-Aminoketone entstehen⁴.



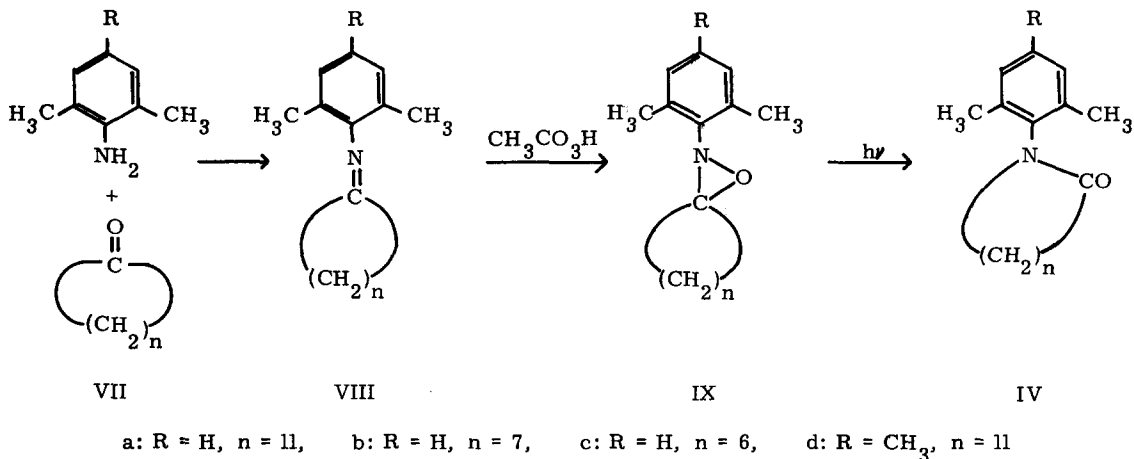
n = 5, 6 oder 11

Die ortho-ständigen Methylgruppen von IV sollten die lichtinduzierte Wanderung der Acylgruppe in die o-Stellung verhindern, so daß über das Biradikal V eine Verknüpfung mit der p-Stellung zu Paracyclophanen vom Typ VI zu erwarten ist.



a: n = 11, b: n = 7, c: n = 6

Die bislang unbekanntnen Lactame IVa - c lassen sich aus den Cycloalkanonen VIIa - c und 2, 6-Xylidin über die Azomethine VIIIa - c und die Oxaziridine IXa - c synthetisieren. Ausbeuten, Schmelzpunkte und spektroskopische Daten von VII, VIII und IX sind in Tab. 1 zusammengestellt⁵.



Die Azomethine VIIIa - c bilden sich beim Kochen von VIIa - c mit 2,6-Xylidin in Xylol. Durch Oxidation mit Peressigsäure in Methylenechlorid entstehen daraus die Oxaziridine IXa - c. Im Gegensatz zu den thermolabilen N-Phenyl-oxaziridinen^{1, 6} sind IXa - c thermisch relativ stabil. Beim Erhitzen auf 200° erfolgt Zersetzung, jedoch nicht die erwartete Umlagerung⁶ in IVa - c. Die gewünschte Überführung von IX in IV läßt sich dennoch durch Bestrahlen von IX in Äthanol mit einem Quecksilberhochdruckbrenner⁷ mit Corex-Filter verwirklichen⁸.

Belichtet man das 13-gliedrige Lactam IVa mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe⁹ in Äthanol, so entsteht ein Photoprodukt, das durch Chromatographie an Aluminiumoxid abgetrennt wird. Aufgrund der analytischen und massenspektroskopischen Daten handelt es sich um ein Isomeres der Ausgangsverbindung. Das IR-Spektrum zeigt Banden für N-H (3390/cm) und C=O (1653/cm). Im NMR-Spektrum¹⁰ findet man ein Singulett von zwei äquivalenten aromatischen Protonen bei $\tau = 2,49$, ein weiteres Singulett bei $\tau = 7,70$ für zwei äquivalente Methylgruppen am Benzolring und drei Multipletts für eine Polymethylenkette [$\tau = 6,5 - 6,8$ (CH₂N), 7,1 - 7,4 (CH₂C=O), 8,2 - 9,3 (18H)]. Alle spektroskopischen Angaben sprechen für die erwartete Struktur VIa.

Die Bestrahlung des 9-gliedrigen N-Xylidyl-lactams IVb liefert das entsprechende Paracyclophan VIb, das ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie VIa besitzt (Tab. 1). Da die UV-Banden von VIb (Tab. 1) im Vergleich zu VIa hypsochrom verschoben und abgeschwächt sind, ist anzunehmen, daß die Carbonylgruppe von VIb durch die relativ kurze Brücke aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht wird.

Bei weiterer Verengung des Lactamrings auf acht Ringglieder (Formel IVc) beobachtet man

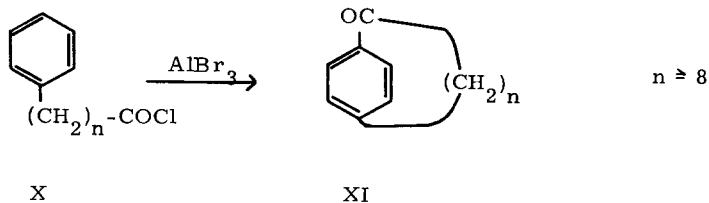
Tab. 1

Verbin- dung	Aus- beute	Schmp.	Spektroskopische Daten	
			IR [cm ⁻¹]	Massen-, UV- und NMR-Spektren ^{a)}
IVa	48 %	59°	1652	MS: <u>m/e</u> 301, 180, 163, 134, 121
IVb	32 %	130° ^{b)}	1645	MS: <u>m/e</u> 245, 134, 124
IVc	42 %	66°	1637	MS: <u>m/e</u> 231, 216, 134, 120
IVd	49 %	150° ^{b)}	1660	MS: <u>m/e</u> 315, 180, 148
Va	43 %	95°	3390	UV: (CH ₃ OH): λ_{max} 328; 242 m μ (lg ϵ 4,13; 3,87)
			1653	NMR: s 2, 49 (2H), m 6, 4 (1H), m 6, 5-6, 8 (2H), m 7, 1-7, 4 (2H); s 7, 70 (6H); m 8, 2-9, 3 (10H)
Vb	44 %	88°	3350	UV: (CH ₃ OH): λ_{max} 306, 236 m μ (lg ϵ 3,72, 3,79)
			1665	NMR: s 2, 90 (2H); m 6, 5 (1H); m 6, 76-6, 88 (2H); m 7, 4-7, 6 (2H); s 7, 70 (6H); m 8, 6-9, 5 (10H)
VIIIa	58 %	158° ^{b)}	1650	MS: <u>m/e</u> 285, 177, 158
VIIIb	61 %	122° ^{b)}	1645	MS: <u>m/e</u> 229, 158, 145
VIIIc	86 %	48°	1645	MS: <u>m/e</u> 215, 158, 144
VIII d	60 %	80°	1640	MS: <u>m/e</u> 299, 175, 172, 160
IXa	33 %	128°	1570	MS: <u>m/e</u> 301, 285, 284, 177, 160, 158
IXb	31 %	104°	1555	MS: <u>m/e</u> 245, 229, 228, 158, 144
IXc	51 %	86°	1555	MS: <u>m/e</u> 231, 215, 214, 158, 144
IXd	53 %	126°	1552	MS: <u>m/e</u> 315, 299, 298, 191, 174, 172

a) MS = Massenspektrum, b) Sdp. bei 0,4 Torr, für Bedingungen der NMR-Spektren vgl. 10.

statt der Photoumlagerung in VIc nur eine langsame Verharzung.

Offensichtlich ist eine Kette von mindestens neun Gliedern für den Ringschluß zur para-Stellung erforderlich. Dieselbe minimale Kettenlänge für die para-Verknüpfung wurde bei Friedel-Crafts-Cyclisierungen der Säurechloride X gefunden¹¹:



Während das Keton XI mit der kürzesten Brücke ($n = 8$) sich nur in 5-proz. Ausbeute bildet¹¹, verläuft die Cyclisierung von IVb zu dem ebenso gespannten Aminoketon VIb wesentlich glatter (Ausb. 44 %). Die Ausbildung einer Bindung zwischen zwei Radikalstellen (vgl. V) wird demnach durch die thermodynamische Stabilität des entstehenden Rings in bestimmten Grenzen nicht beeinflusst, wie schon bei der Synthese mittlerer Ringe beobachtet wurde¹.

In dem N-Mesityl-lactam IVd, das sich auf einem analogen Weg wie die N-Xylidyl-lactame IVa - c synthetisieren läßt, sind die ortho- und para-Stellungen durch Methylgruppen besetzt. Da sich bei der Bestrahlung von IVd nur polymere Produkte bilden, ist eine lichtinduzierte Wanderung der Acylgruppe zur meta-Stellung offenbar nicht möglich. Anscheinend ist die Spindichte des Elektrons im Benzolring von V in den meta-Stellungen zu gering für die Ausbildung einer Bindung mit dem Acylradikal.

Herrn Prof. Dr. Eugen Müller danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Görres-Gesellschaft sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

Literatur

1. VI. Mitteilung: M. Fischer, Chem. Ber. **102**, 342 (1969).
2. Neue Anschrift: Hauptlabor der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rhein
3. M. Fischer, Tetrahedron Letters **1968**, 4295.
4. Zusammenfassende Darstellung der Photoanilid-Umlagerung: D. Bellus und P. Hrdlovic, Chem. Reviews **67**, 599 (1967), V. I. Stenberg, Organic Photochemistry, Vol. I, S. 127, Herausgeber O. L. Chapman, Marcel Dekker Inc., New York 1967.
5. Alle Verbindungen lieferten einwandfreie Elementaranalysen.
6. H. Krimm, Chem. Ber. **91**, 1057 (1958).
7. 450 W-Brenner der Firma Hanovia, Newark, N. Y., USA.
8. Beispiele für die photochemische Umlagerung von Oxaziridinen in Amide wurden bereits beschrieben von J. S. Splitter und M. Calvin, Tetrahedron Letters **1968**, 1445.
9. TNN 15/32 der Quarzlampen-Gesellschaft, Hanau.
10. Gemessen gegen TMS in CCl_4 mit dem Gerät Varian A 60.
11. R. Huisgen, W. Rapp, I. Ugi, H. Walz und I. Glogger, Liebigs Ann. Chem. **586**, 52 (1954), R. Huisgen und I. Ugi, Chem. Ber. **93**, 2693 (1960).