

LICHTINDUZIERTE SYNTHESE VON CUMARINEN UND CARBOSTYRILEN AUS

N-PHENYLSUCCINIMIDEN¹

Robert G. Gailey² und Hans Zimmer

Department of Chemistry, University of Cincinnati

Cincinnati, Ohio 45221, U.S.A.

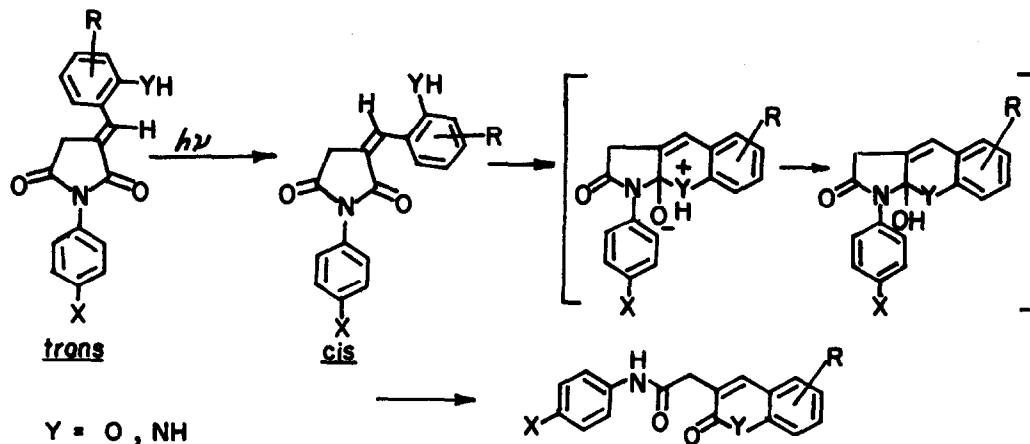
(Received in Germany 30 April 1970; received in UK for publication 10 June 1970)

Kurzlich berichteten wir, dass α -Hydroxybenzyliden- γ -butyrolactone sich unter dem Einfluss von Licht zu 3-(2-Hydroxyethyl)cumarinen isomerisieren.³ Es wird jetzt gezeigt, dass eine analoge Reaktion zu Cumarinen bzw. Carbostyriolen, ausgehend von den leicht zugänglichen α -Hydroxy- oder α -Aminobenzyliden-N-phenylsuccinimiden, stattfindet. Diese Systeme erlauben es, subtile elektronische Einflüsse der Elektrophilizität der Carbonylgruppe auf die Ringschlussreaktion zu studieren. Hierüber wird demnächst im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen berichtet werden.

Die als Ausgangsmaterialien benötigten Succinimide wurden nach einer bereits bekannten Methode⁴ synthetisiert. Die erhaltenen Olefine fielen in der trans-Konfiguration an. Die α -o-Nitrobenzyliden-N-phenylsuccinimide wurden, wie bereits früher von uns berichtet,⁵ zu den gewünschten Aminen reduziert.

Als Lichtquelle für die Bestrahlungen dienten vier 200 Watt Glühbirnen. Die N-Phenylsuccinimide befanden sich während der Bestrahlung in alkoholischer Lösung in Pyrex Kolben. Die Reaktion ist eine lichtinduzierte trans - cis Isomerisierung, die von einer durch nukleophilen Angriff vom Phenol-Sauerstoff oder Amin-Stickstoff auf das elektrophile Carbonyl-Kohlenstoffatom eingeleitet wird. Die Reaktion ist völlig analog mit den früher von uns beschriebenen lichtinduzierten Ringschlussreaktionen zu kondensierten Heterocyclen,^{1,3,6,7,8,9} und kann durch das folgende Schema wiedergegeben werden (s. nächste S.).

Das Fortschreiten der Reaktion kann UV-spektroskopisch gut verfolgt werden. Die UV-, NMR- und IR-Spektren sind vollkommen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. Ausserdem wurden alle Verbindungen durch Elementaranalyse identifiziert. Die Verbindungen sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammen mit einigen ihrer Eigenschaften aufgeführt.



Experimentelle Einzelheiten

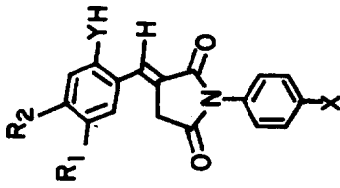
3-Arylidene-N-Arylsuccinimide: Die aus den entsprechenden N-Phenylmaleinimiden und Triphenylphosphin hergestellten Ylide wurden mit äquimolaren Mengen des entsprechenden Aldehydes in methanolischer Lösung bei Zimmertemperatur gerührt, wobei die gewünschten 3-Arylidensuccinimide ausfielen. Die Produkte wurden mit kaltem Methanol gewaschen und zu den Ringschlussreaktionen verwendet.

Bestrahlungen: Eine Lösung von 1 g eines substituierten Succinimids in etwa 1,5 l 95% igem Äthanol wurde für ca. 24 Stunden mittels vier 200 W Glühbirnen bestrahlt. In vielen Fällen fielen die gewünschten Produkte hierbei bereits aus. Zur Aufarbeitung wurde der Alkohol abgedampft und der Rückstand aus Äthanol-Dioxan umkristallisiert.

Literatur-Verzeichnis

1. XXV Mitteilung über substituierte γ -Lactone. XXIV Mitteilung: Hans Zimmer, D. C. Armbruster, S. P. Kharidia und D. C. Lenkin, *Tetrahedron Letters* **46**, 4035 (1969).
2. Teil der Ph.D. Thesis R.G.G., Univ. of Cincinnati 1969. Die Arbeit wurde finanziell durch ein Fellowship an R.G.G. der Ethyl Corporation, Detroit, Michigan, unterstützt.
3. Hans Zimmer, F. Haupter, S. P. Kharidia, H. Pauling, R. G. Gailey, T. Pampalone und T. C. Purcell, *Tetrahedron Letters* **52**, 5435 (1968).
4. E. Hadaya und S. Theodoropoulos, *Tetrahedron* **24**, 2241 (1968).
5. Hans Zimmer und J. Rothe, *J. Org. Chem.* **24**, 100 (1959).
6. R. Walter, T. C. Purcell und Hans Zimmer, *J. Heterocyclic Chem.* **3**, 335 (1966).
7. R. Walter, Hans Zimmer und T. C. Purcell, *J. Org. Chem.* **31**, 3854 (1966).
8. Hans Zimmer und R. Walter, *Z. Naturforsch.* **18b**, 669 (1963).
9. Hans Zimmer, Friedrich Haupter, J. Rothe, W. E. J. Schrof und R. Walter, *Z. Naturforsch.* **18b**, 166 (1963).

Tabelle 1



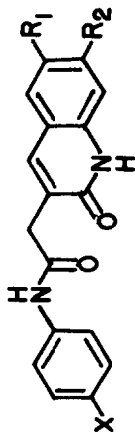
X	Y	B ₁	B ₂	Brutto Formel	%C		%H		%N		%Aal		Schmp.	Ausbeuten
					Ber	Gef	Ber	Gef	Ber	Gef	Ber	Gef		
H	NH	H	H	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	73.36	72.98	5.07	5.43	10.07	9.86	-	-	220-21	84 ^a
H	NH	-OCH ₃	-	C ₁₈ H ₁₅ N ₂ O ₄	67.07	66.96	4.38	4.66	8.69	8.65	-	-	223-24	78 ^a
H	NH	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₄	68.83	68.76	6.05	6.13	7.65	7.92	-	-	214-15	87 ^a
H	NH	OCH ₃	OCH ₃	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₄	67.44	67.26	5.36	5.44	8.28	8.48	-	-	263-64	85 ^a
H	NH	Cl	H	C ₁₇ H ₁₃ N ₂ ClO ₂	65.39	65.07	4.19	4.29	8.97	8.79	11.18	11.37	240-42	85 ^a
H	O	H	H	C ₁₇ H ₁₃ NO ₃	73.11	73.03	4.69	5.03	5.02	5.21	-	-	272-73	90
H	O	Br	H	C ₁₇ H ₁₂ NBrO ₃	57.00	57.02	3.38	3.43	3.93	3.99	22.31	22.07	383-84	58
H	O	Cl	H	C ₁₇ H ₁₂ ClO ₃	65.03	65.00	3.86	4.02	4.47	4.33	11.30	11.18	270-71	70
H	O	NO ₂	H	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₅	62.96	63.22	3.73	3.54	8.64	8.59	-	-	245-47	48
OCH ₃	NH	H	H	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃	70.11	70.35	5.23	5.26	9.09	9.06	-	-	dec > 230	89 ^a
OCH ₃	NH	-OCH ₃	-	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₅	64.77	64.66	4.58	4.66	7.95	7.78	-	-	253-55	87 ^a
OCH ₃	O	H	H	C ₁₈ H ₁₅ NO ₄	69.89	69.74	4.89	4.65	4.53	4.64	-	-	261-62	73

Tabelle 1 (Fortsetzung)

X	Y	R ₁	R ₂	Brutto Formel	Ber		Gef		Ber		Gef		Schmp.	Ausbeuten
					62.89	62.82	4.10	4.09	4.07	4.01	10.31	10.22		
OCH ₃	O	Cl	H	C ₁₈ H ₁₄ NC ₁₀ O ₄	62.89	62.82	4.10	4.09	4.07	4.01	10.31	10.22	247-48	77
OCH ₃	O	Br	H	C ₁₈ H ₁₄ NBrO ₄	55.68	55.43	3.64	3.57	3.61	3.76	20.98	20.68	255-57	43
COCH ₃	NH	-OCH ₂ O-		C ₂₀ H ₁₆ N ₂ O ₅	65.98	65.63	4.43	4.36	7.69	7.89	-	-	dec > 270	34 ^a
COCH ₃	O	H	H	C ₁₈ H ₁₅ NO ₄	71.02	70.73	4.71	4.70	4.36	4.36	-	-	285-86	73
Cl	O	H	H	C ₁₇ H ₁₂ NC ₁₀ O ₃	65.07	65.10	3.86	3.94	4.46	4.62	11.30	11.45	294-95	90
Cl	O	NO ₂	H	C ₁₇ H ₁₁ N ₂ ClO ₅	56.91	56.94	3.10	3.08	7.81	7.93	9.88	9.97	257-58	56
Cl	NH	H	H	C ₁₇ H ₁₃ N ₂ ClO ₂	65.28	65.92	4.20	3.97	8.96	8.80	11.34	11.30	195-97	78 ^a

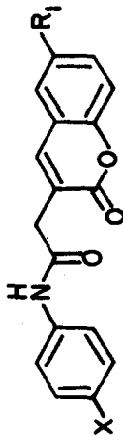
a) Yield is based on reduction of corresponding nitrocompounds

Tabelle 2



X	R ₁	R ₂	Brutto Formel	%C		%H		%N		%Hal		Schmp.	Ausbeuten
				Ber	Gef	Ber	Gef	Ber	Gef	Ber	Gef		
H	H	H	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	73.36	73.22	5.07	5.13	10.07	10.05	-	-	271-72	90
H	-OCH ₂ O-	H	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄	67.07	67.04	4.38	4.46	8.69	8.70	-	-	310-11	80
H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₂₁ H ₂₂ N ₂ O ₄	68.83	69.19	6.05	6.17	7.65	7.49	-	-	269-70	75
H	OCH ₃	OCH ₃	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₄	67.44	67.17	5.36	5.44	8.28	8.09	-	-	307-08	73
H	Cl	H	C ₁₇ H ₁₃ N ₂ ClO ₂	65.39	65.95	4.19	4.23	8.97	8.48	11.18	11.20	314-15	82
OCH ₃	H	H	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₃	70.11	70.22	5.23	5.33	9.09	9.02	-	-	229-31	73
OCH ₃	-OCH ₂ O-	H	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₅	64.77	64.67	4.58	4.70	7.95	7.79	-	-	302-04	80
COCH ₃	-OCH ₂ O-	H	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O ₅	65.93	65.76	4.43	4.36	7.69	7.41	-	-	dec > 330	50
Cl	H	H	C ₁₇ H ₁₃ N ₂ ClO ₂	65.28	65.50	4.20	3.97	8.96	8.94	11.34	11.66	285-87	60

Tabelle 3



X	R ₁	Brutto Formel	%C		%H		%N		%Hal		Schmp.	Ausbeuten
			Ber	Gef	Ber	Gef	Ber	Gef	Ber	Gef		
H	H	C ₁₇ H ₁₃ NO ₃	73.11	72.66	4.69	4.39	5.02	4.79	-	-	210-11	78
H	Br	C ₁₇ H ₁₂ BrO ₃	57.00	56.69	3.38	3.34	3.93	4.01	22.31	21.98	253-54	87
H	Cl	C ₁₇ H ₁₂ ClO ₃	65.03	64.58	3.86	3.97	4.47	4.49	11.30	11.52	247-48	93
H	NO ₂	C ₁₇ H ₁₂ N ₂ O ₅	62.96	62.26	3.73	3.64	8.64	8.67	-	-	262-64	84
OCH ₃	H	C ₁₈ H ₁₅ NO ₄	69.89	70.05	4.89	4.77	4.53	4.40	-	-	205-06	80
OCH ₃	Cl	C ₁₈ H ₁₄ ClNO ₄	62.89	63.14	4.10	4.15	4.07	4.33	10.31	10.46	243-45	66
OCH ₃	Br	C ₁₈ H ₁₄ BrNO ₄	55.68	55.62	3.64	3.59	3.61	3.58	20.58	20.54	228-30	76
COCH ₃ H		C ₁₈ H ₁₅ NO ₄	71.02	70.93	4.71	4.64	4.36	4.38	-	-	230-31	80
Cl	H	C ₁₇ H ₁₂ ClO ₃	65.07	65.21	3.86	4.15	4.46	4.78	11.30	11.39	258-59	90
Cl	NO ₂	C ₁₇ H ₁₁ N ₂ ClO ₅	56.91	57.19	3.10	3.05	7.81	7.90	9.88	10.11	255-56	75