

Günter Ege

Ringspaltung cyclischer Azoverbindungen, II*)

Photolyse substituierter 4-Oxo-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

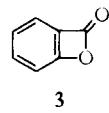
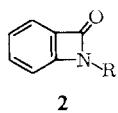
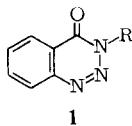
(Eingegangen am 8. Dezember 1967)**)



Die Photolyse des 3-Phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazinons-(4) (**1a**) verläuft über das in Lösung längere Zeit beständige Benzazetinon **2**, das mit Nucleophilen den β -Lactamring öffnet und in aprotischen Lösungsmitteln über die valenzisomere Ketenform **6** Acridon (**7**) bildet. Bei der *N*-Tosylverbindung **1c** entsteht infolge Kernreduktion kein β -Lactam. Der erste Schritt der Reaktion besteht bei **1a** in einer Ringspaltung zum Diazonium-Zwitterion **4a**, das durch Kupplung mit β -Naphthol abgefangen wurde.



In Fortsetzung der Photolysen cyclischer Azoverbindungen, die bei Pyrazoleninen zu Cyclopropenen^{1,3–5)}, Indenen¹⁾ und Fluoren⁶⁾ führen, untersuchten wir²⁾ in



	R		R
a	C_6H_5	e	H
b	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6)	f	CH_3
c	$\text{O}_2\text{SC}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ -(<i>p</i>)	g	$\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$
d	COC_6H_5	h	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ -(<i>p</i>)

*) Als erste Mitteilung soll l. c.¹⁾ gelten.

**) Endgültige Fassung: Eingegangen am 14. Juni 1968.

¹⁾ G. Ege, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1667.

²⁾ G. Ege, Angew. Chem. **77**, 723 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 699 (1965); teilweise vorgetragen auf der Südwestdeutschen Chemiedozententagung, 28.–30. April 1965, in Mainz.

³⁾ G. L. Closs und W. Böll, Angew. Chem. **75**, 640 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 399 (1963); J. Amer. chem. Soc. **85**, 3904 (1963).

⁴⁾ H. Reimlinger, Chem. Ber. **100**, 3097 (1967).

⁵⁾ R. Anet und F. A. L. Anet, J. Amer. chem. Soc. **86**, 525 (1964).

⁶⁾ H. A. Staab und J. Ipaktschi, Chem. Ber. **101**, 1457 (1968).

3-Stellung substituierte 4-Oxo-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazine **1a**–**h** (3,4-Dihydro-1,2,3-benzotriazinone-(4)). Durch Herausspalten von Stickstoff sollte sich das Benzazetinon-System **2** bilden.

Die thermische Zersetzung von **1a** führt nach *Hey, Rees und Todd*⁷⁾ in Paraffin zu Acridon, Phenanthridon und Benzanilid. *Herlinger*⁸⁾ erhielt beim Erhitzen von **1e** in Phenylisocyanat die Tautomeren 2-Phenylimino-1,4-dihydro-2H- und 2-Anilino-4H-3,1-benzoxazinone-(4), und kürzlich haben *Smalley und Suschitzky*⁹⁾ über die thermische Fragmentierung der Isotansäure und von **1a** berichtet. Bei all diesen thermischen Versuchen traten Reaktionsprodukte auf, die auf ein intermediär sich bildendes β -Lactam **2** hindeuten. Thermisch und photochemisch erzeugte Reaktionsprodukte unterscheiden sich häufig in ihrer Struktur. So entsteht z. B. bei der Pyrolyse des 5,5-Diphenyl-3,4-bis-methoxycarbonyl-pyrazolenins ein Pyrazol-derivat¹⁰⁾, während sich bei der Photolyse ein Indenderivat bildet¹¹⁾.

Das Ziel der Photolyseversuche am System **1** war die Darstellung des Benzazetinons **2** und das Studium seiner Reaktionen. Dieses β -Lactam **2** ist dem β -Lacton **3** vergleichbar, das bei der Bildung von Dehydrobenzol aus dem *o*-Benzoldiazoniumcarboxylat möglicherweise eine Rolle spielt¹¹⁾.

Das als Ausgangsmaterial benötigte 3-Phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazinon-(4) (**1a**) wurde nach Lit.¹²⁾ aus diazotiertem Anthranilsäure-methylester und Anilin hergestellt. Den Ringschluß des sich zunächst bildenden Triazenesters führten wir durch kurzes Kochen in methanolischem Ammoniak durch.

Bestrahlte man das 3-Phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazinon-(4) (**1a**) in Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, bzw. in Tetrahydrofuran in Gegenwart von tert.-Butylalkohol oder in Essigester in Gegenwart von Phenol, so wird rasch die äquivalente Menge Stickstoff freigesetzt, und man erhält in guter Ausbeute die entsprechenden *N*-Phenyl-anthranilsäureester **9**.

Analog bildet sich in Gegenwart von Morpholin in Essigester als Lösungsmittel das *N*-Phenyl-anthranilsäure-morpholid (**10a**).

In aprotischen Lösungsmitteln sind die gebildeten Produkte vom Lösungsmittel abhängig. In Aceton tritt kurz nach der Bestrahlung eine violette Fluoreszenz auf, die Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung wird merklich verlangsamt. Als Produkt wurden 13% Acridon (**7**) isoliert. In Essigester und Tetrahydrofuran dagegen färbt sich die Lösung rasch gelb. Nach chromatographischer Aufarbeitung konnte jedoch nicht das erwartete Benzazetinon **2** isoliert werden, sondern als dessen Folgeprodukt *N,N'*-Diphenyl-anthranilsäureanhydrid (**11a**), das durch Hydrolyse von **2a** und Addition der so gebildeten *N*-Phenyl-anthranilsäure an **2a** entstanden war. Die Tatsache, daß zugesetzte *N*-Phenyl-anthranilsäure zu 70% eingebaut wird, macht diese als Zwischenstufe wahrscheinlich. Im IR-Spektrum zeigt **11a** bei 1740 und 1680/cm die beiden für Anhydride charakteristischen Banden, die durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ungewöhnlich langwellig verschoben

⁷⁾ *D. H. Hey, C. W. Rees und A. R. Todd, Chem. and Ind.* **1962**, 1332.

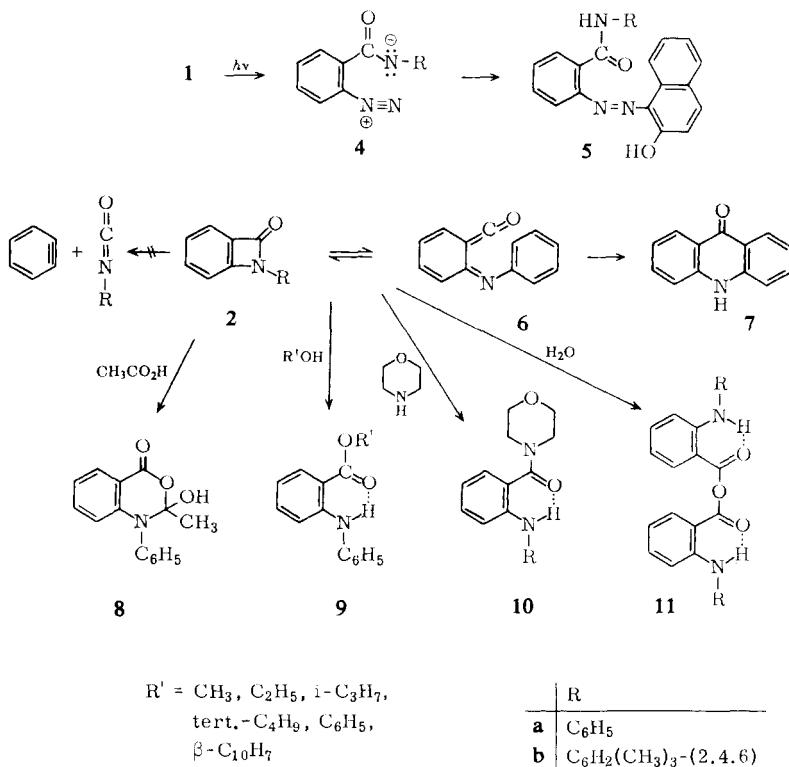
⁸⁾ *H. Herlinger, Angew. Chem.* **76**, 437 (1964).

⁹⁾ *R. K. Smalley und H. Suschitzky, Tetrahedron Letters [London]* **1966**, 3465.

¹⁰⁾ *J. van Alphen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **62**, 485 (1943).

¹¹⁾ *R. W. Hoffmann, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, S. 76, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., Academic Press, New York and London 1967.*

¹²⁾ *H. Mehner, J. prakt. Chem.* [2] **63**, 263 (1901).



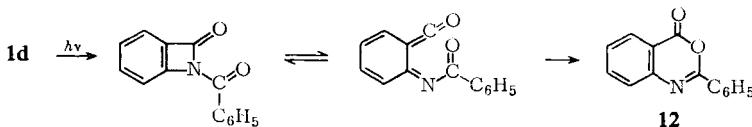
sind¹³⁾. Dünnschichtchromatographisch ließ sich auch bei den Bestrahlungen in Essigester und Tetrahydrofuran Acridon nachweisen. Aus letzterem Lösungsmittel haben wir es zu 38% isoliert.

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus ist die Beobachtung wertvoll, daß bei der Photolyse von **1a** in Acetanhydrid oder Eisessig Benzanilid entsteht. In Eisessig bildet sich außerdem ein Acetylierungsprodukt der *N*-Phenyl-antranilsäure, dem auf Grund der IR-Bande bei 1720/cm die Lactonstruktur **8** zukommt. Vergleichsweise liegt bei der *N*-Phenyl-antranilsäure die Carbonylfrequenz bei 1660/cm.

Bei der Acridonbildung in aprotischen Lösungsmitteln wird die *o*-Stellung des Phenylkerns substituiert. Um eine derartige *o*-Substitution unmöglich zu machen oder zu erschweren, wurden die *N*-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]- und die *N*-Tosyl-Verbindungen **1b** und **1c** bereitet. Die Photolyse von **1b** ergibt analog der von **1a** das Anhydrid **11b**. Die Ringspaltung von **1c** verläuft in Aceton, Methylenechlorid oder Methanol zu *N*-Tosyl-benzamid, wobei aus Methanol Formaldehyd entsteht. Demzufolge kommt es bei **1c** nicht zu einer β -Lactambildung, sondern nach Abspalten von Stickstoff wird der Phenylkern in *o*-Stellung durch Wasserstoff substituiert.

¹³⁾ Vgl. hierzu *B. Witkop*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2873 (1956); *F. Korte* und *K. Trautner*, *Chem. Ber.* **95**, 295 (1962); *R. Huisgen*, *K. Herbig*, *A. Siegel* und *H. Huber*, ebenda **99**, 2526 (1966); *K. Ichimura* und *M. Ohta*, *Bull. chem. Soc. Japan* **40**, 2135 (1967).

Die *N*-Benzoylverbindung **1d**¹⁴⁾ liefert 2-Phenyl-4*H*-3,1-benzoxazinon-(4) (Benzoyl-anthranil) (**12**).



Die Photolyse des unsubstituierten Triazinons **1e** oder der alkylsubstituierten Triazinone **1f** und **1g**¹⁵⁾ ergab keine Stickstoffabspaltung und lieferte Ausgangsmaterial zurück, merkwürdigerweise auch die der *p*-Nitroverbindung **1h**.

Diskussion der Ergebnisse

Alle Reaktionsprodukte lassen sich zwangslässig über ein intermediär gebildetes Benzazeton **2** deuten. Ob dieses selbst in einer Ringöffnungsreaktion oder sein Valenzisomeres **6** mit nucleophilen Agenzien weiterreagiert, konnte nicht entschieden werden. Wahrscheinlich reagiert jedoch die Form **2** mit Nucleophilen, und nur das Acridon (**7**) bildet sich aus **6**, denn bei der Bestrahlung von **1a** in Aceton in Gegenwart von Acetylendicarbonester konnte neben Ausgangsmaterial nur Acridon isoliert werden.

Die Tatsache, daß die Fragmentierung von **1** vor allem in Gegenwart elektronen-anziehender ungesättigter Substituenten R erfolgt, spricht für eine Heterolyse¹⁶⁾ über das Diazonium-Zwitterion **4**. Tatsächlich konnte dieses mit β -Naphthol in einer Konkurrenzreaktion zur Bildung des Esters **9** ($R' = \beta\text{-C}_10\text{H}_7$) durch Kupplung zum Azofarbstoff **5** (3 %) nachgewiesen werden, der unabhängig synthetisiert wurde.

Von allen untersuchten aprotischen Lösungsmitteln (Aceton, Essigester, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran) verläuft die Stickstoffabspaltung in Tetrahydrofuran am schnellsten. Eine nochmalige Steigerung erhält man beim Bestrahlten unter Argon, weil dann die Abscheidung unlöslicher Zersetzungprodukte in der Brennzone weitgehend unterbleibt. Die Beschleunigung der Stickstoffabspaltung in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder Methanol ist gut mit dem Auftreten der polaren Zwischenstufe **4** vereinbar.

Bei keinem Ansatz wurden sauerstofffreie Produkte gefunden, die auf eine Ab-spaltung von Isocyanat aus **2** unter Dehydrobenzolbildung hingewiesen hätten¹⁷⁾.

Nach der vorläufigen Mitteilung unserer Ergebnisse²⁾ erschien eine Kurzmitteilung von *Burgess* und *Milne*¹⁸⁾, in der unsere Ergebnisse, soweit sie dort parallel durchgeführt wurden, bestätigt wurden. Die Autoren verfolgten die Photolyse IR-spektroskopisch und konnten in Benzol als Lösungsmittel eine Bande bei 1830/cm feststellen,

¹⁴⁾ *M. S. Gibson* und *A. W. Murray*, *J. org. Chemistry* **27**, 4083 (1962).

¹⁵⁾ Die Verbindung **1g** wird auch in einer Kurzmitteilung erwähnt: *A. W. Murray* und *K. Vaughan*, *Chem. Commun.* **1967**, 1272.

¹⁶⁾ Bezuglich heterolytischer Ringöffnungen bei Cyanazid-Addukten zu Diazoniumbetainen vgl. *F. D. Marsh* und *M. E. Hermes*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4506 (1964).

¹⁷⁾ Zur Umkehr dieser Reaktion vgl. *J. C. Sheehan* und *G. D. Daves*, *J. org. Chemistry* **30**, 3247 (1965).

¹⁸⁾ *E. M. Burgess* und *G. Milne*, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 93.

die auf Zusatz von Methanol verschwand. Wir *) beobachteten bei der Photolyse in Methylenechlorid unter Argon (Anfangskonzentration an **1a** 0.015 m, 1000- μ -Küvette) bei Verwendung eines Corex-Filters zwei Banden, eine wenig intensive Schulter bei 1830/cm und eine intensive scharfe Bande bei 1810/cm. Beide gehen beim Stehenlassen der Probe in der Küvette nach einer Stunde in ihrer Intensität auf ein Viertel zurück. Dagegen hält sich die gut verschlossene photolysierte Lösung mehrere Tage. Nach 48 Stunden sind beide Banden um 25 % zurückgegangen. Demzufolge ist das β -Lactam **2a**, dem diese kurzweligen Banden zuzuschreiben sind¹⁹⁾, in Lösung gut haltbar.

Außerdem haben wir die Photolyse von **1a** in Methylenechlorid UV-spektroskopisch verfolgt. Schon nach 15 Minuten Bestrahlungszeit begann sich die Lösung blau zu färben, und im UV-Spektrum trat ein Maximum bei 575 nm auf, das auf Zusatz von Methanol innerhalb 3–5 Minuten unter Entfärben der Lösung verschwand. Auch hier hielt sich die gut verschlossene blaue Lösung über längere Zeit. Nach 12 Stunden konnte keine Veränderung im UV-Spektrum wahrgenommen werden. Wir glauben, daß die blaue Farbe von mit **2** im Gleichgewicht stehendem *N*-Phenyl-iminoketen **6** herrührt, dessen Konzentration jedoch unter der IR-spektroskopischen Nachweisgrenze liegt, denn Ketene absorbieren stark bei 2130/cm²⁰⁾. Als Reaktionsprodukte wurden neben Ausgangsmaterial auch hier *N,N'*-Diphenyl-antrhanilsäureanhydrid (**11a**) und Acridon isoliert. Bemerkenswert ist, daß bei der Bestrahlung in Tetrahydrofuran im IR-Spektrum bei 1810/cm die starke β -Lactambande mit einer flachen Schulter bei 1830/cm auftritt, im UV-Spektrum dagegen die Absorption bei 575 nm fehlt. Vielleicht liegt in diesem Lösungsmittel die Lage des Gleichgewichts **2** \rightleftharpoons **6** ganz auf der Seite des β -Lactams **2**.

Burgess und *Milne*¹⁸⁾ stellen außerdem einen von uns abweichenden Mechanismus zur Diskussion, über den in der folgenden Mitteilung^{20a)} im Zusammenhang mit unseren ¹⁵N-Markierungsversuchen berichtet wird.

Die Struktur des Azofarbstoffs **5** konnte nicht durch einfache Kupplung bewiesen werden, da diazotierte Anthranilsäureamide²¹⁾ schon in saurer Lösung cyclisieren und nicht mit zugesetztem β -Naphthol kuppeln. Nach *Kullick*²²⁾ lassen sich Verbindungen vom Typ des Naphthols AS thermisch mit 3,4-Dihydro-1,2,3-benzotriazinonen-(4) kuppeln. Wir **) wählten jedoch einen hiervon etwas abweichenden Weg, indem wir eine Beobachtung von *Gibson*²³⁾ ausnutzten, daß das 1,2,3-Benzotriazinon-(4)-System in konzentrierter Phosphorsäure zur Diazoniumverbindung aufspaltet. **1a** spaltet in konzentrierter Schwefelsäure zu **4a** (NHR statt $\text{N}^{\oplus}\text{--R}^{\ominus}$) auf, und beim Eintragen in eine alkalische Lösung von β -Naphthol entstehen 3 % **5a**.

*) Die spektroskopischen Untersuchungen führte Herr *E. Beisiegel* durch.

**) Die folgenden Versuche wurden von Herrn *G. Tremmel* durchgeführt.

19) Zum Vergleich sei die Bande bei 1750/cm des 1,4-Diphenyl-azetinons-(2) angeführt: *K. R. Henry-Logan* und *J. V. Rodricks*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3524 (1962).

20) Diphenylketen bei 2130, Dimethylketen bei 2122/cm: *L. J. Bellamy*, The Infrared Spectra of Complex Molecules, S. 62, Methuen, London 1958; *W. H. Fletcher* und *W. B. Barish*, Spectrochim. Acta [London] **21**, 1647 (1965).

20a) III. Mitteil.: *G. Ege* und *F. Pasedach*, Chem. Ber. **101**, 3089 (1968), nachstehend.

21) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Band X/3, S. 47, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

22) *W. Kullick*, Angew. Chem. **78**, 673 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 675 (1966).

23) *M. Gibson*, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3539.

Herrn Prof. Dr. *H. Plieninger* danke ich herzlich für die Unterstützung der Arbeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Die Photolysen wurden mit einer 450 Watt-Quecksilber-Tauchlampe Nr. 679 A-36 der Fa. Engelhard Hanovia Newark, N. J., USA, bei Raumtemp. durchgeführt. Als Filter diente ein 9700 Corex Glasrohr, in das der Brenner eingetaucht wurde. Die IR-Spektren wurden mit den Infrarot-Spektrometern Modell 21 und 221 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Zur Säulenchromatographie verwandte man Kieselgel 0.05–0.20 mm der Fa. E. Merck AG, Darmstadt. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Monoskop V der Fa. H. Bock, Frankfurt/M, bestimmt und sind nicht korrigiert.

Eine Vorschrift zur Darstellung des *3-Phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazinons-(4)* (**1a**)¹²⁾ wird für die ¹⁵N-markierte Verbindung in der nachstehenden Mitteilung gegeben. Die *3-[2,4,6-Trimethyl-phenyl]-Verbindung 1b*²⁴⁾ wurde analog hergestellt.

N-Phenyl-antranilsäure-alkyl- bzw. -phenylester **9**: 2.23 g (10 mMol) **1a** wurden in 700 ccm des betreffenden *Alkohols* suspendiert. Im Falle des *tert.-Butylalkohols* bzw. *Phenols* wurde ein Gemisch von 100 ccm *tert.-Butylalkohol* und 600 ccm *Tetrahydrofuran* bzw. 1 g (10.6 mMol) *Phenol* und 700 ccm *Essigester* verwendet. Man bestrahlte unter *Magnetröhren*, bis sich ca. 220 ccm N_2 abgeschieden hatten (5 Stdn.). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde an einer 35 mm \times 200 mm-Säule (Kieselgel, $CHCl_3$ oder CH_2Cl_2) chromatographiert.

Methylester (**9**, $R' = CH_3$): Ausb. 1.5 g (66 %), $Sdp_{1,2}$ 151–154°, Schmp. 54–55° (Lit.²⁵⁾: 57–58°, übereinstimmende IR-Spektren.

Äthylester (**9**, $R' = C_2H_5$): Elution mit $CHCl_3$, Ausb. 1.55 g (64 %), $Sdp_{1,1}$ 160°, (Lit.²⁶⁾: Sdp_{6} 184–187°. IR (Film): NH 3330 m, CO 1680/cm s.

$C_{15}H_{15}NO_2$ (241.3) Ber. C 74.66 H 6.27 N 5.81 Gef. C 74.92 H 6.37 N 6.00

Isopropylester (**9**, $R' = i-C_3H_7$): Elution mit CH_2Cl_2 , Ausb. 1.6 g (63 %), $Sdp_{1,5}$ 160°, n_D^{20} 1.6051. IR (Film): NH 3330 m, CO 1680/cm s.

$C_{16}H_{17}NO_2$ (255.3) Ber. C 75.27 H 6.81 N 5.49 Gef. C 75.97 H 7.15 N 5.45

tert.-Butylester (**9**, $R' = tert.-C_4H_9$): Elution mit CH_2Cl_2 , Ausb. 1.15 g (42.5 %). Sdp_{2} 155°, n_D^{20} 1.5980. NMR (CCl_4): s τ 8.45 (9), m 2.90 (9).

$C_{17}H_{19}NO_2$ (269.4) Ber. C 75.81 H 7.11 N 5.20 Gef. C 75.48 H 7.28 N 5.56

Phenylester (**9**, $R' = C_6H_5$): Elution mit CH_2Cl_2 , Ausb. 0.30 g (10 %). Schmp. 70–73°, gelbe Kristalle aus Methanol. IR (KBr): NH 3345 m, CO 1695/cm s.

$C_{19}H_{15}NO_2$ (289.3) Ber. C 78.78 H 5.23 N 4.84 Gef. C 78.70 H 5.24 N 5.07

Photolyse von **1a**

a) *In Aceton; Bildung von Acridon* (**7**): 2.23 g (10 mMol) **1a** wurden in 700 ccm *Aceton* wie oben bestrahlt. Schon nach wenigen Min. trat eine violette Fluoreszenz auf. Die Stickstoffentwicklung kam nach 30 Min. zum Stillstand, weil sich unlösliche Zersetzungsprodukte in der Brennzone absetzten, die den Lichtdurchgang merklich verhinderten. Nach Reinigung

²⁴⁾ *M. P. Grammaticakis, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci.* **243**, 2094 (1956).

²⁵⁾ *M. Goodman, N. Arbiter und G. Powell, J. Amer. chem. Soc.* **55**, 4294 (1933).

²⁶⁾ *H. Gilman, D. A. Shirley und P. R. van Ess, J. Amer. chem. Soc.* **66**, 625 (1944).

des Lampenschachts wurde die Bestrahlung fortgesetzt. (Bestrahlungszeit 6 Stdn., 6 malige Reinigung des Tauchschachts, 235 ccm N₂). Das Aceton wurde abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ungelöst bleibenden grauen Kristalle wurden abgesaugt (1.5 g) und aus Pyridin umkristallisiert. Ausb. 250 mg (13%), Schmp. 345–348°, übereinstimmend im IR-Spektrum mit authent. *Acridon*.

b) *In Aceton unter Zusatz von Acetylendicarbonsäure-dimethylester*: Ansatz wie vorstehend unter Zusatz von 3.0 g (20 mMol) des *Dicarbonesters*. Ausb. 400 mg (20%) *Acridon* (7) vom Schmp. 347–352°.

c) *In Essigester; Bildung von N,N'-Diphenyl-antrhanilsäureanhydrid (11a)*

α) 2.23 g (10 mMol) **1a** wurden in 700 ccm Essigester (über P₄O₁₀ destilliert) unter Benutzung eines Corex-Filters wie oben bestrahl (10 Stdn., 220 ccm N₂, 5 malige Reinigung des Tauchschachts). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Äther behandelt, abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.75 g (37%), Schmp. 157–159°, gelbe Prismen, Misch-Schmp. 159–160°, übereinstimmend im IR-Spektrum mit einer authent. Probe²⁵⁾.

β) Wie unter α), jedoch unter Zusatz von 2.13 g (10 mMol) *N-Phenyl-antrhanilsäure*. Rasche Gasentwicklung; nur wenig Polymerisat schlug sich auf dem Lampenfinger nieder (6 Stdn., 225 ccm N₂). Man behandelte den Rückstand mit 2n Na₂CO₃, saugte ab und trocknete (3.5 g). Chromatographie an einer 40 mm × 150 mm-Säule (Kieselgel, CHCl₃) ergab 2.9 g (71%) **11a**, Schmp. 159–160°. Die Mischprobe mit authent. **11a**²⁵⁾ war ohne Depression, die IR-Spektren stimmten überein. IR (KBr): NH 3330 m, CO 1740 s und 1670/cm ms. UV (CH₂Cl₂): 285 nm (ε = 24500), 389 (18500).

C₂₆H₂₀N₂O₃ (408.5) Ber. C 76.46 H 4.94 N 6.86 Gef. C 76.39 H 5.13 N 6.92

Mol.-Gew. 390.4 (osmometr. in Benzol), 409.9 (in Dichloräthan)

d) *In Methylchlorid bzw. Tetrahydrofuran unter Verfolgung des Reaktionsverlaufs im IR- und UV-Spektrum; Bildung von N,N'-Diphenyl-antrhanilsäureanhydrid (11a)*: 2.23 g (10 mMol) **1a** wurden in 580 ccm Methylchlorid bzw. Tetrahydrofuran (beide über LiAlH₄ destilliert) unter Eiskühlung in einer Argonatmosphäre und unter Verwendung eines Corex-Filters bestrahl. Bereits nach 15 Min. färbte sich die CH₂Cl₂-Lösung blau, die THF-Lösung dagegen allmählich gelb. Nach 1 Stde. wurde die Bestrahlung unterbrochen, mit einer Spritze wurden ca. 5 ccm Lösung entnommen und im IR (1000-μ-NaCl-Küvette) bzw. im UV vermesssen. IR (CH₂Cl₂- bzw. THF-Lösung): 1830 w, 1810 m, 1745/cm.

UV: blaue CH₂Cl₂-Lösung: 575 nm, 369, 287; gelbe THF-Lösung: 390 nm, 372. Bei Zugebung von Methanol verschwanden die IR-Banden bei 1830 und 1810/cm und ebenso die UV-Absorption bei 575 nm unter Gelbfärbung der Lösung. Nach insgesamt 3 bzw. 1.5 Stdn. Bestrahlungszeit (215 bzw. 200 ccm N₂) wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an einer 32 mm × 740 mm-Säule (Kieselgel, Methylchlorid, dem gegen Ende der Chromatographie bis zu 10 Vol.-% Äther beigemischt wurde) chromatographiert. Es wurden eluiert: 0.66 g bzw. 0.35 g **11a** (52.5 bzw. 35%, bezogen auf umgesetztes **1a**), 0.12 g (10%) bzw. 0.35 g (38%) *Acridon* (7) und 0.85 g bzw. 1.14 g Ausgangsmaterial **1a**.

e) *In Acetanhydrid; Bildung von Benzanilid*: 2.23 g (10 mMol) **1a** wurden in 700 ccm *Acetanhydrid* 6 Stdn. bestrahl (235 ccm N₂, 3 malige Reinigung des Tauchschachts). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, 35 mm × 200 mm-Säule, CH₂Cl₂). Das Eluat wurde eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 160 mg (9%), Schmp. 159–160°, übereinstimmend im IR-Spektrum mit authent. *Benzanilid*.

f) In Eisessig; Bildung von 2-Hydroxy-4-oxo-2-methyl-1,4-dihydro-2H-3,1-benzoxazin (**8**) und Benzanilid: 2.23 g (10 mMol) **1a** wurden in 700 ccm Eisessig unter Verwendung eines Corex-Filters 5 Stdn. bestrahlt. Von der gelborangefarbenen Lösung wurde der Eisessig im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in CCl_4 aufgenommen. Vom Ungleisten wurde abfiltriert und CCl_4 durch Äther/Ligroin (1 : 1) ersetzt. Über Nacht kristallisierte ein hellbraunes Produkt (1 g) aus. Dieses wurde mit 2n NaOH behandelt. Nach Abfiltrieren vom ungelösten Benzanilid säuerte man das Filtrat mit konz. Salzsäure an, saugte nach 12 Stdn. ab, wusch mit Wasser und kristallisierte nach Trocknen (P_4O_{10}) aus Benzol/Ligroin um. Ausb. 320 mg (12.5%) **8**, große Prismen vom Schmp. 155–156°.

IR (KBr): 3030 breit, 1722 s, 1680 w, 1620 m, 1600 m, 1590/cm m.

NMR (CDCl_3): τ 7.90 (CH_3 , s), 1.8–2.9 (9, m), –1.5 (OH, s).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (255.3) Ber. C 70.58 H 5.13 N 5.49 Gef. C 70.43 H 5.14 N 5.72

Die Äther/Ligroin-Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit 2n NaOH behandelt. Die zurückbleibenden getrockneten Kristalle kamen aus Benzol mit Schmp. 162–163°, Ausb. 120 mg (6.1%). Die Mischprobe mit authent. Benzanilid gab keine Depression; übereinstimmende IR-Spektren.

*N,N'-Bis-[2,4,6-trimethyl-phenyl]-anthranilsäureanhydrid (**11b**):* Darstellung analog **11a** in CH_2Cl_2 . Aus 2.65 g (10 mMol) **1b** wurden 1.5 g (57%) **11b** erhalten. Schmp. 205–206° aus Aceton oder Eisessig, gelbe Kristalle (Lit.²⁶): 200–203°.

*N-Phenyl-antranilsäure-morpholid (**10a**)*

a) Aus *N,N'-Diphenyl-antranilsäureanhydrid (**11a**)*: 408 mg (1 mMol) **11a** wurden in 500 mg (5.75 mMol) *Morpholin* $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von 20 ccm 2n HCl wurde mit Methylchlorid ausgezogen und das CH_2Cl_2 mit 2n NaOH gewaschen. Ausb. 140 mg (50%) farblose Plättchen, Schmp. 156–157° aus Methanol, übereinstimmend im IR-Spektrum mit dem unter b) erhaltenen *Morpholid*.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (282.4) Ber. C 72.32 H 6.43 N 9.92 Gef. C 72.46 H 6.51 N 10.19

Aus der 2n NaOH konnten durch Ansäuern 160 mg *N-Phenyl-antranilsäure* vom Schmp. 182–185° gewonnen werden.

b) Durch Bestrahen von **1a** in Essigester in Gegenwart von *Morpholin*: Analog der Darstellung von **9** (die Vorschrift der ^{15}N -markierten Verbindung **10** wird in der nachstehenden Mitteilung^{20a} gegeben). Ausb. 60%, Schmp. 157–158°, übereinstimmend im IR-Spektrum mit der unter a) erhaltenen Substanz. IR (KBr): NH 3280 scharf, CO 1620/cm breit. UV(CH_3OH): 285 nm (ϵ = 14000).

*N-[2,4,6-Trimethyl-phenyl]-anthranilsäure-morpholid (**10b**):* Wie für **10a** unter a) beschrieben aus 100 mg (0.2 mMol) **11b** und 100 mg (1.15 mMol) *Morpholin*. Ausb. 65 mg (20%) gelbe Kristalle. Schmp. 127–128° aus Aceton/Wasser. IR (KBr): NH 3330 m, CO 1620/cm s.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (324.4) Ber. C 74.05 H 7.46 N 8.63 Gef. C 74.08 H 7.52 N 8.40

Aus der 2n NaOH wurden 33 mg *N-[2,4,6-Trimethyl-phenyl]-anthranilsäure* vom Schmp. 225–226° (aus Benzol) gewonnen.

*3-p-Toluolsulfonyl-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazinon-(4) (**1c**):* 17.4 g (0.1 Mol) *3,4-Dihydro-1,2,3-benzotriazinon-(4) (**1e**)²⁷* wurden unter Stickstoff in 80 ccm *Pyridin* gelöst und 19 g (0.1 Mol) *p-Toluolsulfochlorid* zugegeben. Es wurde 1 Stde. auf 50° erwärmt, 24 Stdn. stehengelassen, dann auf Eis gegossen, der Niederschlag abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen

²⁷ A. Weddige und E. Zacharias, J. prakt. Chem. [2] **43**, 446 (1891).

und getrocknet. Nach Lösen in Chloroform wurde mit 10 g Kieselgel geklärt und mit Ligroin (90–100°) ausgefällt. Ausb. 15.5 g (51.5%). IR (KBr): CO 1710/cm s.

$C_{14}H_{11}N_3O_3S$ (301.3) Ber. C 55.81 H 3.68 N 13.95 S 10.64
Gef. C 55.99 H 3.79 N 13.76 S 10.82

Photolyse von 1c, N-p-Toluolsulfonyl-benzamid: 3.0 g (10 mMol) **1c** wurden in 700 ccm *Methanol* suspendiert und 1 Stde. bestrahlt (235 ccm N_2). Nach Abdestillieren des Methanols kristallisierte der Rückstand und wurde chromatographiert (35 mm × 200 mm-Säule, Kieselgel, CH_2Cl_2). Ausb. 1.15 g (42%), Schmp. 143–144°, übereinstimmend mit authent. Verbindung. Das abdestillierte Methanol wurde mit 20 ccm einer gesätt. *2n* schwefelsauren 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung versetzt und auf dem Wasserbad auf 30 ccm eingegängt. Nach Zugabe von Wasser fielen orangegelbe Kristalle aus: 125 mg, Schmp. 163°, Mischprobe mit authent. *Formaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* 164°, übereinstimmend im Dünn-schichtchromatogramm (Benzol/Essigester 20 : 1).

2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazinon-(4) (Benzoylanthranil) (12): 2.5 g (10 mMol) 3-Benzoyl-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazinon-(4) (**1d**)¹⁴ wurden in 700 ccm Essigester 8 Stdn. bei Raumtemp. bestrahlt, wobei sich 225 ccm Stickstoff abschieden und die Lösung hellbraun wurde. Der Essigester wurde i. Vak. abdestilliert und der teilweise kristallisierende Rückstand an Kieselgel chromatographiert ($CHCl_3$). Der Rückstand der Fraktion mit der gelben Zone gab aus Methanol 0.4 g (18%), Schmp. 123°, übereinstimmend im IR-Spektrum mit authent. **12**²⁸.

3-Phenacyl-3,4-dihydro-1,2,3-benzotriazinon-(4) (1g): 2.3 g (0.1 g-Atom) *Natrium* wurden in 100 ccm *Äthanol* gelöst und eine warme Lösung von 15 g (0.102 Mol) **1e** in 300 ccm THF hinzugegeben. Das sofort ausfallende *Na-Salz* wurde abgesaugt und bei 60° getrocknet (17 g).

17 g fein pulverisiertes *Na-Salz* und 18 g (90 mMol) *Phenacylbromid* wurden in 100 ccm Dimethylformamid gegeben. Unter Dunkelfärben und Erwärmung lösten sich die beiden Komponenten auf und *Natriumbromid* fiel aus. Nach 6 Stdn. wurde auf Eis gegossen, die braunen Kristalle wurden abgesaugt und aus Methanol unter Zusatz von Kohle umkristallisiert. Ausb. 10 g (38%), Schmp. 134°.

IR (KBr): CO 1705 s Schulter, 1680/cm s.

$C_{15}H_{11}N_3O_2$ (265.3) Ber. C 67.92 H 4.18 Gef. C 67.99 H 4.35

Bei der Bestrahlung von 2.65 g (10 mMol) **1g** in 700 ccm CH_2Cl_2 setzte keine Stickstoff-entwicklung ein. Nach 4 Stdn. konnten 1.8 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Photolyse von 1a in Gegenwart von β -Naphthol: 2.23 g (10 mMol) **1a** und 1.5 g (10 mMol) β -Naphthol wurden in 700 ccm absol. Methylenechlorid bei Raumtemp. wie oben bestrahlt (5 Stdn., 240 ccm N_2 , 3malige Unterbrechung und Reinigung der Tauchlampe). Nach Abziehen des Lösungsmittels trennte sich der rote Rückstand im Dünn-schichtchromatogramm mit CH_2Cl_2 in 6 Substanzen, von denen die langsamste durch DC-Vergleich in Aceton/Benzol (1 : 1) durch ihre intensive Fluoreszenz im 254 nm-UV-Licht als *Acridon* (**7**) identifiziert wurde. Der gesamte Rückstand wurde an Kieselgel mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Die 1. Fraktion kristallisierte mit Schmp. 95° aus Äthanol. Ausb. 0.8 g (24%) *N-Phenyl-anthrani-säure- β -naphthylester* (**9**, R' = β -C₁₀H₇). IR (KBr): NH 3330 m, CO 1700/cm s.

$C_{23}H_{17}NO_2$ (339.4) Ber. C 81.40 H 5.05 N 4.13 Gef. C 81.17 H 5.42 N 4.22

²⁸ *G. Heller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2766 (1903); *R. L. McKee* in *Five and Six membered Compounds with Nitrogen and Oxygen*, S. 359, Interscience, New York 1962.

Nach einer Zwischenfraktion wurden aus der 3. Fraktion 0.3 g **1a** vom Schmp. 146–147° (aus Methanol) isoliert (Mischprobe). Der Rückstand der roten 4. Fraktion wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.10 g (2.7%) *1-[2-Phenylcarbamoyl-benzolazo]-naphthol-(2)* (**5a**), rote Nadelbüschel, Schmp. 274–275°.

$C_{23}H_{17}N_3O_2$ (367.4) Ber. C 75.10 H 4.63 N 11.42 Gef. C 73.50 H 4.88 N 11.47

1-[2-Phenylcarbamoyl-benzolazo]-naphthol-(2) (**5a**): 2.23 g (10 mMol) **1a** wurden in 20 g eiskalte konz. Schwefelsäure eingetragen, wobei sich eine goldrote klare Lösung bildete. Nach 2 Stdn. tropfte man unter Röhren in eine eiskalte Lösung von 3.0 g (20 mMol) β -Naphthol und 20 g NaOH in 200 ccm Wasser. Die Mischung, die am Ende noch alkalisch war, färbte sich tiefrot und ein roter Niederschlag fiel aus. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und scharf getrocknet (0.8 g). Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, CH_2Cl_2) zeigte neben dem Startfleck zwei rote Flecke mit R_F 0.35 und 0.65, von denen der untere mit dem Azofarbstoff aus der Photolyse übereinstimmte. Obige 0.8 g wurden an einer 35 mm \times 200 mm-Säule an Kieselgel mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Die erste rote Fraktion (30 mg) hatte den Schmp. 128° und wurde nicht näher untersucht. Die 2. rote Fraktion wurde eingeeengt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.115 g (3%) **5a**, Schmp. 277°, rote verfilzte Nadeln, übereinstimmend im IR mit dem Azofarbstoff aus der Photolyse. IR (KBr): CO 1655/cm m.

$C_{23}H_{17}N_3O_2$ (367.4) Ber. C 75.10 H 4.63 N 11.42 Gef. C 75.54 H 4.73 N 11.45

[544/67]