

LEOPOLD HORNER, GERHARD BAUER¹⁾ und JOACHIM DÖRGES

Über Lichtreaktionen, XVIII²⁾

Photolyse von Benzazid in verschiedenen Reaktionsmedien und ihre Sensibilisierung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 13. Februar 1965)

Bei der Photolyse von Benzazid entsteht Benzoylimen, welches Wasser, Eisessig, Anilin und in Konkurrenz mit Wasser auch Dimethylsulfoxyd anlagert. Bei der thermischen Zersetzung wird kein Benzoylimen gebildet. — Photolytisch erzeugtes Benzoylimen liefert mit primären und sekundären Alkoholen a) Urethane (I), b) *O*-Alkyl-*N*-benzoyl-hydroxylamin-Derivate (II), c) Benzamid (III) neben Aldehyden bzw. Ketonen. — Bei der durch Benzophenon sensibilisierten Photolyse von Benzazid in Äthanol bzw. Isopropylalkohol entstehen zu 100% Benzamid sowie Acetaldehyd bzw. Aceton.

Das chemische Verhalten photochemisch erzeugter Imene (Nitrene) wird in jüngerer Zeit in steigendem Maße von verschiedenen Arbeitskreisen studiert. Über den Stand der Entwicklung bis Anfang 1964 unterrichten zwei zusammenfassende Darstellungen^{3,4)}. Anknüpfend an frühere Untersuchungen⁵⁾ soll in der vorliegenden und in zukünftigen Veröffentlichungen eine Klärung folgender Fragen angestrebt werden:

1. Werden bei der Thermolyse und Photolyse von Aziden Imene als Zwischenprodukte gebildet?
2. Wie reagieren Aryl-imene mit Wasser, Eisessig, Anilin, Sulfoxyden und Alkoholen?
3. Entstehen bei der Thermolyse und Photolyse von Säureaziden in gleichen Reaktionsmedien in Menge und Art gleiche Reaktionsprodukte?
4. Kann die Bildung der drei bei der Photolyse von Benzazid in Alkoholen entstehenden Reaktionsprodukte mechanistisch befriedigend gedeutet werden?

IMENE ALS ZWISCHENPRODUKTE?

Die Umlagerung nach CURTIUS ist eine Reaktion erster Ordnung. Sie verläuft in polaren Medien schneller als in unpolaren⁶⁾. Lagert man optisch aktives Methyl-benzyl-acetazid nach CURTIUS um, so ist das Isocyanat optisch aktiv⁷⁾. Der wandernde Rest wechselt seinen Platz

1) Auszug aus der geplanten Dissertat., Univ. Mainz.

2) XVII. Mittel.: L. HORNER und J. DÖRGES, *Tetrahedron Letters* [London] Nr. 12, 763 [1965].

3) L. HORNER und A. CHRISTMANN, *Angew. Chem.* 75, 707 [1963], *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 599 [1963].

4) R. A. ABRAMOVITCH und B. A. DAVIS, *Chem. Reviews* 64, 149 [1964].

5) a) L. HORNER, E. SPIETSCHKA und A. GROSS, *Liebigs Ann. Chem.* 573, 17 [1951]; b) L. HORNER und A. CHRISTMANN, *Chem. Ber.* 96, 388 [1963]; c) L. HORNER, A. CHRISTMANN und A. GROSS, ebenda 96, 399 [1963].

6) M. S. NEWMAN, S. N. LEE und A. B. GARRETT, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 113 [1947].

7) L. W. JONES und E. S. WALLIS, *J. Amer. chem. Soc.* 48, 170 [1926].

unter Konfigurationserhaltung⁸⁾. Auch bei der Umlagerung von optisch aktivem 6'-Nitro-2'-methyl-biphenyl-carbonsäure-(2)-azid bleibt die Racemisierung aus⁹⁾. Die wandernde Gruppe verläßt also bei der Umlagerung den Molekülverband nicht. Zwischenprodukte der Umlagerung, z. B. Aryl-imene, konnten bei der thermisch ausgelösten Curtius-Umlagerung bis jetzt noch nicht abgefangen werden. Bei der Thermolyse von Carbonsäureaziden in Wasser entstehen keine Hydroxamsäuren, wie der negative Ausfall der Reaktion mit Eisen(III)-salzen zeigt¹⁰⁾. Auch mit dem Radikal Triphenylmethyl konnten keine Intermediärprodukte der Curtius-Umlagerung abgefangen werden¹¹⁾.

Negativ verliefen auch eigene Versuche mit Benzazid und Anissäureazid: führt man thermisch deren Umlagerung in Dimethylsulfoxyd durch, so entstehen keine Sulfoximine^{5b)}. Aus diesen Beobachtungen kann der Schluß gezogen werden, daß bei der thermisch ausgelösten CURTIUSSCHEN Umlagerung kein mit den heutigen Mitteln nachweisbares Zwischenprodukt gebildet wird.

Wie wir schon 1951 gezeigt haben, können Carbonsäureazide auch im Licht umgelagert werden^{5a)}. Der Nachweis von Radikalen mit Hilfe der Polymerisationsauslösung von Acrylnitril verlief negativ. 1961 wurde erstmalig der chemische Nachweis von Sulfonyl- und Benzoylimenen beschrieben, die mit Hilfe von Dimethylsulfid und Dimethylsulfoxyd als Sulfoximine bzw. Sulfoximine abgefangen werden konnten^{5b)}. Mit Methanol treten Sulfonyl-imene zu *N*-Sulfonyl-*O*-methyl-hydroxylaminen^{5b)} zusammen.

1962 beobachteten J. W. AP SIMON und O. E. EDWARDS¹²⁾ und 1963 W. L. MEYER und A. S. LEVINSON¹³⁾ bei der Photolyse kompliziert gebauter Carbonsäureazide neben Umlagerung zu Isocyanaten auch Lactambildung. Die Acyl-imene reagieren hierbei mit räumlich günstig stehenden C—H-Bindungen im Sinne einer Einschiebungsreaktion.

W. LWOWSKI und Mitarbb.¹⁴⁾ sowie K. HAFNER und E. KÖNIG¹⁵⁾ und in jüngster Zeit auch R. KREHER und J. SEUBERT¹⁶⁾ haben das chemische Verhalten des aus Azidoameisensäure-äthylester im Licht entstehenden Äthoxycarbonyl-imens studiert. Diese Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß bei der Photolyse von Säureaziden acylierte Imene als Zwischenprodukte entstehen. Diese können durch eine Reihe von Reaktionen abgefangen bzw. nachgewiesen werden.

REAKTIONEN DES BENZOYL-IMENS

Wie oben bereits erwähnt, lagert sich Methanol an Tosyl-imen an zu *N*-Tosyl-*O*-methyl-hydroxylamin^{5b)}. In analoger Weise bilden sich bei der Belichtung von Benzazid in Dioxan/Wasser Benzhydroxamsäure (9%) und *N,N'*-Diphenyl-harnstoff (28%). Photolysiert man Benzazid in Eisessig, so entsteht mit ca. 30% Ausbeute *O*-Acetyl-*N*-benzoyl-hydroxylamin. Auch Anilin lagert sich an das photolytisch erzeugte Benzoyl-imen an. Es konnten 14% *N*-Phenyl-*N'*-benzoyl-hydrazin und 14% *N,N'*-Diphenyl-harnstoff isoliert werden. Die Harnstoffderivate sind das Ergebnis

8) A. CAMPBELL und J. KENYON, J. chem. Soc. [London] 1946, 26.

9) F. BELL, J. chem. Soc. [London] 1934, 835.

10) C. R. HAUSER und S. W. KANTOR, J. Amer. chem. Soc. 72, 4284 [1950].

11) G. POWELL, J. Amer. chem. Soc. 51, 2436 [1929].

12) Canad. J. Chem. 40, 896 [1962].

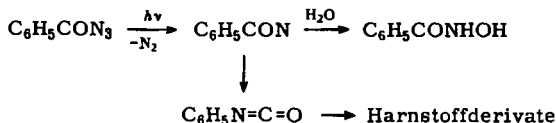
13) Proc. chem. Soc. [London] 1963, 15.

14) W. LWOWSKI und T. W. MATTINGLY, Tetrahedron Letters [London] 1962, 277; W. LWOWSKI, T. J. MARICICH und T. W. MATTINGLY, J. Amer. chem. Soc. 85, 1200 [1963].

15) Angew. Chem. 75, 89 [1963].

16) Angew. Chem. 76, 682 [1964].

von Umlagerungsreaktionen; die Hydroxylaminderivate entstehen durch Anlagerung der als Lösungsmittel verwendeten Reaktionspartner an Benzoyl-imen. Ein polarer Mechanismus wird dem Reaktionsgeschehen am besten gerecht.



Reaktionspartner, die von Benzoyl-imen nicht dehydriert werden, wie Wasser oder Eisessig, aber auch Anilin oder Dimethylsulfoxyd, treten wahrscheinlich nucleophil mit dem Benzoyl-imen zusammen und stabilisieren sich durch Protonenverschiebung. Hierbei ist die Anlagerungstendenz an das Sextettsystem des Stickstoffs durchaus unterschiedlich, wie ein erster Konkurrenzversuch zeigt: Belichtet man die homogene Lösung von Benzazid in Dimethylsulfoxyd/Wasser (Molverhältnis 1:2,2), so können 12% Sulfoximin, aber nur 4,5% Benzhydroxamsäure isoliert werden. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß Dimethylsulfoxyd auf Grund seiner dem Wasser überlegenen Nucleophilie mit dem Benzoyl-imen bevorzugt reagiert. Auch bei den Photolysen in den oben genannten Reaktionsmedien ist die Umlagerung nach CURTIUS in wechselndem Umfang stets beteiligt.

VERGLEICH VON PHOTOLYSE UND THERMOLYSE

Wie oben gezeigt wurde, reagiert Dimethylsulfoxyd ausreichend schnell mit Benzoyl-imen, bevor sich dieses umlagert. Wir haben deshalb eine Lösung von Benzazid in Dimethylsulfoxyd bei verschiedenen Temperaturen belichtet und den Umsatz (gemessen am entwickelten Stickstoff) und die Menge an Sulfoximin bestimmt. In einem Parallelversuch wurde eine Lösung gleicher Konzentration bei der gleichen Temperatur, aber im Dunkeln, 24 Std. sich selbst überlassen und nach Entbindung von 95% Stickstoff aufgearbeitet; Hauptprodukt der Reaktion ist *N,N'*-Diphenyl-harnstoff. Auch dünn-schichtchromatographisch konnte kein Sulfoximin entdeckt werden. Es fällt auf, daß bei einer Temperaturerhöhung um 20° die Ausbeute an Sulfoximin von 11 auf 8% abfällt.

PHOTOLYSE SUBSTITUIERTER BENZAZIDE IN DIMETHYLSULFOXYD

In weiteren Versuchen sollte geprüft werden, wie Substituenten im Benzazid die Bildungstendenz und Lebensdauer des Benzoyl-imens beeinflussen. Wir haben daher Lösungen substituierter Benzazide in Dimethylsulfoxyd belichtet und jeweils die Mengen an Sulfoximin und, wo möglich, an Harnstoffderivaten bestimmt¹⁷⁾. Es wurden folgende Mengen an Sulfoximin gefunden: Benzazid 20% (*N,N'*-Diphenyl-harnstoff 20%), *p*-Methoxy-benzazid 30%, *m*-Methoxy-benzazid 4%, *p*-Nitro-benzazid 3%, *m*-Nitro-benzazid <1%, β -Naphthoylazid <1% (Harnstoffderivat 63%)¹⁸⁾.

17) Die Aufarbeitung war schwierig, da bei den Belichtungen wechselnde Mengen an Harzen unbekannter Zusammensetzung gebildet wurden.

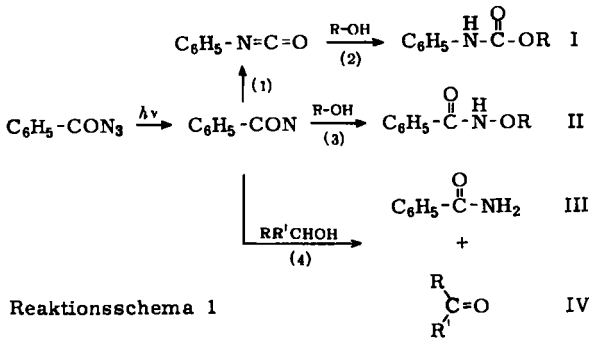
18) Bei der Belichtung von Benzazid in Tetramethylsulfoxyd entsteht das entsprechende Sulfoximin in einer Ausbeute von ca. 4,5%. Für die Sulfoximine aus *m*-Nitro-benzazid und β -Naphthoylazid liegen keine Analysenwerte vor. Kriterien für die Bildung dieser Sulfoximine sind: a) die gute Löslichkeit in Wasser, b) die Infrarotspektren (vgl. hierzu: Diplomarb. G. BAUER, Univ. Mainz 1964).

Aus diesen Versuchsdaten darf mit Vorsicht abgeleitet werden, daß elektronenspendende Gruppen die Acyl-imene stabilisieren, elektronenanziehende Gruppen aber deren Lebensdauer vermindern.

Unter Berücksichtigung der uns zugänglichen Literatur kann abschließend gesagt werden: Bei der *thermischen* Zersetzung von Carbonsäureaziden tritt ausnahmslos Umlagerung ein. Die experimentellen Daten machen einen Übergangszustand wahrscheinlich, in welchem Stickstoffaustritt und Wanderung des Restes synchron verlaufen. Bei der *Photolyse* von Säureaziden entstehen neben den Produkten der Umlagerung auch Verbindungen, die nur aus einem Acyl-imen als Intermediärprodukt hervorgehen können. Ein Schulbeispiel hierfür bietet die Zersetzung von Benzazid in primären, sekundären und tertiären Alkoholen.

PHOTOLYSE VON BENZAZID IN PRIMÄREN, SEKUNDÄREN UND TERTIÄREN ALKOHOLEN

Bei der Belichtung von Benzazid in primären und sekundären Alkoholen entstehen vier Reaktionsprodukte: a) Urethane I aus dem primär durch Umlagerung gebildeten Phenylisocyanat (1) und (2), b) *O*-Alkyl-*N*-benzoyl-hydroxylamine II als Ergebnis der Anlagerung des Alkohols an das Benzoyl-imen (3) und c) Benzamid (III) und die äquivalente Menge der dem Alkohol entsprechenden Carbonylverbindung IV (4).



Reaktionsschema 1

Bei der Photolyse von Benzazid in tertiären Alkoholen wird kein Benzamid gebildet. Es entstehen lediglich Urethane und Hydroxylaminderivate nach (2) bzw. (3).

Tab. 1. Ergebnisse der Belichtung einer Lösung von 3.0 g (20.4 mMol) Benzazid in jeweils 130 ccm der verschiedenen Alkohole. (Die Angaben beziehen sich mit Ausnahme des Benzylalkohols jeweils auf zwei Belichtungsansätze, die getrennt aufgearbeitet wurden)

% Reaktionsprodukte	Reaktionsmedium						
	Methanol		Äthanol		Benzylalkohol	Isopropylalkohol	
Urethane I (Umlagerung)	37	38	42	45	47	30	26
Hydroxylaminderivate II (Addition)	29	32	32	30	30	27	28
Carbonylverbindung IV (Dehydrierung)	3	3	21	17	12	35	39
Benzamid (III)	--	--	24	22	23	36	43
Bilanz I + II + III%	66	70	98	97	100	93	97

Bei der Belichtung von Benzazid in tert.-Butylalkohol wurden 37% *O*-tert.-Butyl-*N*-benzoyl-hydroxylamin (II, R = t.Bu) isoliert. Der Rest bestand aus einem Gemisch von Carbanilsäure-tert.-butylester (I, R = t.Bu) und *N,N'*-Diphenyl-harnstoff, das nicht mehr aufgetrennt wurde (ca. 50–60%).

Die Bilanz liegt bei Äthanol, Isopropylalkohol und Benzylalkohol um 90%, bei Methanol nur bei ca. 70%. In diesem Reaktionsmedium liegen die Werte für die Carbonylkomponente auffallend tief. Es ist möglich, daß der durch Dehydrierung erzeugte, monomere Formaldehyd mit den Reaktionsprodukten I, II und III zu wasserlöslichen Hydroxymethylverbindungen abreagiert, wodurch die Bilanz empfindlich gestört wird.

Tab. 1 zeigt, daß die Natur des Alkohols einen entscheidenden Einfluß auf das Verhältnis der Reaktionsprodukte I, III und IV ausübt. Lediglich die Ausbeuten von *O*-Alkyl-*N*-benzoyl-hydroxylaminen II zeigen bei den dehydrierbaren Alkoholen eine bemerkenswerte Konstanz, während die Ausbeuten an Urethanen I und Carbonylverbindungen IV bzw. an Benzamid (III) erheblich schwanken. Diesem Sachverhalt kommt für die Formulierung des Reaktionsmechanismus eine wesentliche Bedeutung zu, sagt er doch aus, daß die Additionsbereitschaft des angeregten Benzoyl-imens oder einer angeregten Vorstufe weitgehend unabhängig von der Natur des Alkohols ist. Bei Alkoholen mit niedrigen Redoxpotentialen ist erwartungsgemäß der Anteil an Benzamid bzw. Carbonylkomponente als Ergebnis einer Dehydrierung durch das Benzoyl-imen recht hoch. Wie oben bereits ausgeführt, dürften die Werte für Formaldehyd auf Grund von Abfangreaktionen durch andere Lösungspartner zu tief liegen.

Bei der Betrachtung des allerdings noch wenig umfangreichen Materials fällt weiter auf, daß in Äthanol, Isopropylalkohol und Benzylalkohol die Summe der Urethane I und der Carbonylverbindungen IV annähernd konstant ist.

Diese Summenbeziehung legt den Gedanken nahe, daß das Urethan und das Benzamid aus einer gemeinsamen Zwischenverbindung entstehen, die aber elektronisch von dem zur Anlagerung von Alkoholen zum Hydroxylamin II befähigten Benzoyl-imen oder dessen Vorstufe verschieden ist. Bei der Photolyse von Benzazid in tert.-Butylalkohol können erwartungsgemäß nur das Additionsprodukt II und das Urethan I isoliert werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Benzazid thermisch lediglich in Phenylisocyanat bzw. dessen Folgeprodukte umgewandelt werden kann. Photochemisch angeregtes Benzazid ist dagegen Ausgangspunkt einer überraschend großen Mannigfaltigkeit von Erscheinungen, zu deren tieferem Verständnis noch die Quantenausbeuten bestimmt und das Verhalten bei monochromatischer Anregung untersucht werden müssen. Diese Versuche sind z. Z. im Gange.

DIE PHOTOLYSE VON BENZAZID IN GEGENWART VON BENZOPHENON

HAMMOND und Mitarbb. haben als erste erkannt, daß die Photolyse von Diazomethan¹⁹⁾ und Diazoacetophenon²⁰⁾ in Anwesenheit von Benzophenon als Sensibili-

¹⁹⁾ K. R. KOPECKY, G. S. HAMMOND und P. A. LEERMAKERS, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1015 [1962].

²⁰⁾ D. O. COWAN, M. M. COUCH, K. R. KOPECKY und G. S. HAMMOND, J. org. Chemistry **29**, 1922 [1964].

sator zu anderen Verbindungen oder anderen Produktbilanzen führen kann. Wir haben daraufhin die Photolyse von Benzazid in Gegenwart von Benzophenon studiert. Durch einen Glasmantel wurde der kurzwellige Bereich des UV-Lichtes unterhalb von 310 nm (Hg-Hochdruckbrenner Q 81) herausgefiltert, so daß lediglich Benzophenon angeregt wurde. Das Ergebnis war überraschend: in Abhängigkeit von der Natur des als

Tab. 2. Ergebnis der Belichtung einer Lösung von 3.0 g (20.4 mMol) Benzazid in 170 ccm Lösungsmittel in Gegenwart von Benzophenon mit einem Hochdruckbrenner Q 81 im Glasmantel

Lösungsmittel	Benzophenon mg (mMol)	N ₂ -Abspaltung (ccm pro Min.)	Reaktionsprodukte	Bemerkungen
Isopropylalkohol	0	rasch (6)	30% Umlagerung (I) 27% Anlagerung (II) 36% Dehydrierung	vgl. Tab. 1, Spalte 5 (Quarzmantelstutzen)
Isopropylalkohol	0	mäßig (1)	23% Anlagerung (II) 22% Aceton	Der Rest besteht im wesentlichen aus Umlagerungsprodukt (I), das nicht näher bestimmt wurde
Isopropylalkohol	500 (2.8)	sehr rasch (50)	100% Benzamid 100% Aceton Spur Benzpinakol	
Isopropylalkohol	100 (0.55)	sehr rasch (50)	100% Benzamid	
Isopropylalkohol	20 (0.1)	rasch (10)	87% Benzamid	
Isopropylalkohol	4 (0.02)	rasch (10)	80% Benzamid	
Isopropylalkohol	1 (0.005)	rasch (10)	77% Benzamid 4% Anlagerung (II) 9% Umlagerung (I)	
Methanol	500 (2.8)	mäßig rasch (1)	16% Anlagerung (II) 14% Benzamid	Der Rest besteht im wesentlichen aus Umlagerungsprodukt (I), das nicht näher bestimmt wurde
Äthanol	500 (2.8)	rasch (15)	89% Benzamid 100% Acetaldehyd	
6 g (0.1 Mol) Isopropylalkohol in 163 ccm tert.-Butylalkohol	500 (2.8)	ca. 3 mal schneller als ohne Iso- propylalkohol (8)		Dieser Ansatz wurde nicht aufgearbeitet
1.2 g (20 mMol) Isopropylalkohol in 168 ccm tert.-Butylalkohol	500 (2.8)	ca. 2 mal schneller als ohne Iso- propylalkohol (5)	24% Anlagerung (II) an tert.-Butylalkohol 25% Benzamid 32% Aceton	Der Rest besteht im wesentlichen aus Umlagerungsprodukt (I), das nicht näher bestimmt wurde
55.8 g (0.68 Mol) Glycerin in 168 ccm tert.-Butylalkohol	500 (2.8)	mäßig rasch (3)	0.3 g Benzpinakol 100 mg eines sehr un- einheitlichen 2,4- Dinitro-phenylhydrazons	
11.2 g (61 mMol) Benzhydrol in tert.-Butylalkohol	500 (2.8)	langsam (< 1)	0.5 g Benzpinakol	Weitere Reaktionsprodukte wurden nicht gefunden
9.5 g (0.21 Mol) Ameisensäure in tert.-Butylalkohol	500 (2.8)	langsam (< 1)		Dieser Ansatz wurde wegen des geringen Umsatzes nicht aufgearbeitet
30 g (0.68 Mol) Acetaldehyd in Methanol	500 (2.8)	langsam (< 1)		Dieser Ansatz wurde wegen des geringen Umsatzes nicht aufgearbeitet
10 g Ascorbinsäure in 150 ccm Methanol + 10 ccm Wasser	500 (2.8)	langsam (< 1)		Dieser Ansatz wurde wegen des geringen Umsatzes nicht aufgearbeitet
Cyclohexan	500 (2.8)	mäßig rasch (1)	63% Benzamid kein Phenylisocyanat	
Belichtung von <i>p</i> -Methoxy-benzolsulfazid Isopropylalkohol	500 (2.8)	sehr rasch (40)	80% <i>p</i> -Methoxy- benzolsulfamid	

Lösungsmittel verwendeten Alkohols wird Stickstoff stürmisch abgespalten²¹⁾; als alleiniges Reaktionsprodukt entsteht Benzamid und die dem Alkohol korrespondierende Carbonylkomponente. Die Reaktionswege (2) und (3) des Reaktionsschemas 1 sind also dem mit Benzophenon angeregten Benzazid verschlossen. Die bisher erhaltenen Ergebnisse können Tab. 2 entnommen werden.

0.1 g (0.6 mMol) Azoisobutyronitril sowie 0.5 g (3 mMol) Fluorenon beschleunigen in Isopropylalkohol die Photolyse des Benzazids nicht. Unter den gleichen Bedingungen wird in Anwesenheit von 1 g (8 mMol) Naphthalin bzw. 0.15 g (0.6 mMol) Triphenylen bzw. Anthrachinon (gesättigte Isopropylalkohol-Lösung) Stickstoff nur langsam entwickelt. 0.5 g (2.5 mMol) *p*-Hydroxy-benzophenon bewirken eine mäßig schnelle Stickstoffentwicklung. Dabei werden 88% Benzamid gebildet.

Tab. 2 zeigt: 1. die Photolyse verläuft von den bisher untersuchten Lösungsmitteln in Isopropylalkohol am schnellsten.

2. Andere Lösungspartner mit Reduktionseigenschaften (Glycerin, Benzhydrol, Ameisensäure, Acetaldehyd und Ascorbinsäure) sind so gut wie wirkungslos.

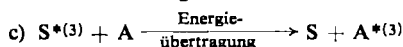
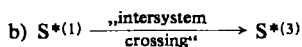
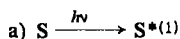
3. Benzophenon ist allen anderen bisher untersuchten Sensibilisatoren überlegen.

4. Nur in den Systemen Isopropylalkohol bzw. Äthanol/Benzophenon wird eine 100-proz. Dehydrierung (Bildung von Benzamid und Aceton) beobachtet. In Methanol kommt auch bei Anwesenheit von Benzophenon die Additionsreaktion (Reaktionsweg (3) im Reaktionsschema 1) zum Zuge.

Auch bei diesem System wird wohl die Bestimmung der Quantenausbeuten, die z. Z. bei uns durchgeführt wird, das Verständnis für den Reaktionsverlauf vertiefen.

DISKUSSION

Nach der heutigen Vorstellung gilt für die Wirkungsweise eines Sensibilisators die im Reaktionsschema 2 angegebene Reaktionsfolge:



$S^{*(1)}$ = Sensibilisator im 1. angeregten Singulettzustand

$S^{*(3)}$ = Sensibilisator im Triplettzustand

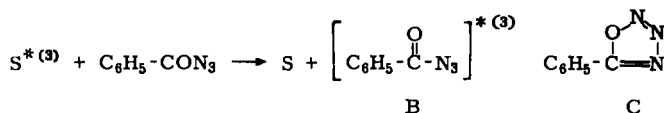
A bzw. $A^{*(3)}$ = Acceptor-molekül im Grundzustand und nach der Energieübertragung

Reaktionsschema 2

Im Sinne der Beziehung c) des Reaktionsschemas 2 überträgt Triplett-Benzophenon $S^{*(3)}$ seine Energie auf Benzazid, das seinerseits in einen energiereichen Zustand mit zwei Elektronen parallelen Spins versetzt wird. Hieraus wird offenbar unter Mitbeteiligung des Lösungsmittels und unter Spinerhaltung Stickstoff abgespalten und Wasserstoff auf das diradikalische Benzoyl-imen übertragen (s. S. 2638).

Die Bestimmung der Quantenausbeute hat ergeben, daß die Umsetzung im Sinne einer Radikalkettenreaktion verläuft.

²¹⁾ Die Quantenausbeute liegt weit über 1.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE (FONDS DER CHEMIE) sowie den FARBWERKEN HOECHST danken wir für die gewährte Unterstützung. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG sei für Chemikalienspenden gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE²²⁾

Darstellung der Azide: Folgende Azide wurden nach J. WEINSTOCK²³⁾ direkt aus den Carbonsäuren dargestellt: *Anisoylazid*, Schmp. 68°, *m-Methoxy-benzazid*, Schmp. ~15°, *p-Nitro-benzazid*, Schmp. 71–72°, und *m-Nitro-benzazid*, Schmp. 68°.

Gehaltsbestimmung der Azide: Azide setzen sich mit tertiären Phosphinen bei Raumtemperatur quantitativ zu Phosphinimininen und elementarem Stickstoff um²⁴⁾. Diese Reaktion kann zur quantitativen Bestimmung von Aziden herangezogen werden, wenn man den entwickelten Stickstoff volumetrisch mißt. Die verwendete Apparatur besteht aus einem Zwischenkelgefäß, das über einen Dreiweghahn mit einer 10-cm-Gasbürette verbunden ist. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber. Die Bürette ist durch einen Wassermantel temperiert. In den einen Schenkel des Reaktionsgefäßes gibt man die Lösung des *Azids* in Anisol und einige Stückchen Tonscherben, in den anderen die Lösung eines großen Überschusses an *Triphenylphosphin* in Anisol. Der entwickelte *Stickstoff* wird gemessen.

Photolyse von Benzazid in einer Mischung von Wasser und Dioxan: Bei der Belichtung einer Lösung von 2.50 g (17 mMol) *Benzazid* in einer Mischung von 45 ccm *Wasser* und 55 ccm *Dioxan* haben sich nach 2 Std. 360 ccm *Stickstoff* (100%) entwickelt. Die belichtete, tiefrote Lösung hinterläßt beim Eindampfen i. Vak. eine braun gefärbte, schmierige Kristallmasse. Diese wird mit wenig Benzol ausgekocht und der Rückstand einige Male mit wenig Methanol kalt extrahiert. Der Methanolrückstand löst sich praktisch vollständig in etwas warmem Wasser. Durch Abdampfen des Wassers erhält man *Benzhydroxamsäure* in farblosen Kristallplättchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 125°. Ausb. 0.22 g (9.5%). Aus der in Methanol schwerlöslichen Kristallmasse erhält man ca. 0.5 g (28%) *N,N'-Diphenyl-harnstoff*.

Photolyse von Benzazid in Eisessig: Belichtet man eine Lösung von 3.0 g (20.4 mMol) *Benzazid* in 100 ccm *Eisessig*, so haben sich bereits nach 90 Min. 480 ccm (100%) *Stickstoff* entwickelt. Der Abdampfrückstand, ein gelbbraunes Öl, wird mit Wasser aufgekocht und vom Ungelösten abfiltriert. Aus der wäbr. Lösung scheiden sich beim Abkühlen und Einengen 1.2 g (33%) *O-Acetyl-N-benzoyl-hydroxylamin* ab. Schmp. und Misch-Schmp. 125°. Der nach dem Auskochen mit Wasser verbleibende Rückstand ist eine braune amorphe Masse, die nicht weiter aufgearbeitet wurde.

²²⁾ Bei den präparativen Photolysen sind die Ausbeuten auf den jeweils entwickelten Stickstoff bezogen. Im Hinblick auf die erheblichen und für viele photochemische Versuche typischen Ausbeuteschwankungen (bis zu ± 20%, meist bedingt durch Beläge auf dem Kühlmantel des UV-Brenners) verzichteten wir bei den präparativen Photolysen auf eine irreführende Genauigkeit bei den Gewichtsangaben und gaben auf- bzw. abgerundete Werte an. Die %-Angaben sind mit der gleichen Ungenauigkeit behaftet.

Diese Einschränkung gilt nicht für die Photolysen des Benzazids in Alkoholen (Tab. 1), die reproduzierbar waren und gute Produktbilanzen lieferten.

²³⁾ J. WEINSTOCK, *J. org. Chemistry* **26**, 3511 [1961].

²⁴⁾ H. STAUDINGER und E. HAUSER, *Helv. chim. Acta* **4**, 861 [1921].

Photolyse von Benzazid in Anilin: Beim Belichten einer Lösung von 3.0 g (20.4 mMol) Benzazid in 100 ccm frisch dest. Anilin haben sich während 3.5 Stdn. 430 ccm (90%) Stickstoff entwickelt. Die dunkelrote Lösung wird i. Vak. eingeengt, wobei eine braune Kristallmasse zurückbleibt. Diese wird so oft mit verd. Kalilauge ausgekocht, bis beim Ansäuern mit Salzsäure kein Niederschlag mehr ausfällt. Der durch Ansäuern erhaltene kristalline Niederschlag ist mit *N-Phenyl-N'-benzoyl-hydrazin* identisch. Ausb. ca. 0.6 g (14%), Schmp. und Misch-Schmp. 168°. Aus dem nach Auskochen mit Kalilauge verbleibenden braunen, amorphen Rückstand können mit Methanol ca. 0.6 g (14%) *N,N'-Diphenyl-harnstoff* abgetrennt werden.

Photolyse von Benzazid in Gemischen von Wasser und Dimethylsulfoxyd (DMSO): Es werden 3.0 g (20.4 mMol) Benzazid in reinem DMSO (Versuch a) und in folgenden DMSO/Wasser-Mischungen belichtet: 85 ccm DMSO (94 g) und 15 ccm Wasser (b), 75 ccm DMSO (83 g) und 25 ccm Wasser (c). In Versuch (d) wurden 2.50 g (17 mMol) Benzazid in 65 ccm DMSO (72 g) und 35 ccm Wasser belichtet. Nach jeweils 2 bis 2.5 Stdn. hatte sich die ber. Menge Stickstoff entwickelt. Es wurden folgende Mengen an *N-Benzoyl-S,S-dimethyl-sulfoximin* erhalten:

- | | |
|--|-----------------|
| a) 100% DMSO | ca. 0.7 g = 20% |
| b) Molverhältnis DMSO:H ₂ O = 1:0.7 | ca. 0.6 g = 17% |
| c) Molverhältnis DMSO:H ₂ O = 1:1.3 | ca. 0.5 g = 14% |
| d) Molverhältnis DMSO:H ₂ O = 1:2.2 | ca. 0.4 g = 12% |

In den wäbr. Mutterlaugen des *N-Benzoyl-S,S-dimethyl-sulfoximins* kann *Benzhydroxamsäure* nachgewiesen werden:

1. durch die charakteristische Rotviolett-färbung mit FeCl₃-Lösung;
2. durch den graugrünen Niederschlag mit Cu^{II}-Acetat-Lösung;
3. durch Dünnschichtchromatographie auf Polyamid mit Äthanol/Wasser 3:1; Anfärben durch Besprühen mit FeCl₃-Lösung.

In Versuch d) wurde in einem aliquoten Teil des wäbr. Auszuges die Benzhydroxamsäure quantitativ durch Titration mit *n*/₁₀ NaOH gegen Phenolphthalein bestimmt. Es sind 0.10 g (4.5%) Benzhydroxamsäure gebildet worden.

Belichtung von Benzazid in Dimethylsulfoxyd bei verschiedenen Temperaturen: Die Belichtungsapparatur²⁵⁾ wird zuerst mit 100 ccm Dimethylsulfoxyd gefüllt, der Thermostat angeschlossen und die Lampe gezündet. Erst wenn sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat, werden 3.0 g (20.4 mMol) Benzazid zugegeben und die Gasentwicklung unter heftigem Rühren in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Anschließend wird jeweils bei denselben Bedingungen ein Dunkelversuch vorgenommen.

Thermolyse von Benzazid in Dimethylsulfoxyd im Dunkeln: Eine Lösung von 3.0 g (20.4 mMol) Benzazid in 50 ccm Dimethylsulfoxyd hat nach 24 Stdn. bei 48° 450 ccm (95%) Stickstoff abgespalten. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Wasser aufgeköcht. Aus dem wasserunlöslichen Anteil können nach dem Behandeln mit kaltem Äthanol 0.96 g, 38% des in Äthanol schwerlöslichen *N,N'-Diphenyl-harnstoffs* isoliert werden. Im Rückstand des wäbr. Auszuges kann auch dünn-schichtchromatographisch kein Sulfoximin nachgewiesen werden.

Photolyse von *p*-Methoxy-benzazid²⁶⁾ in Dimethylsulfoxyd: Beim Belichten einer Lösung von 3.0 g (17 mMol) *p*-Methoxy-benzazid in 100 ccm Dimethylsulfoxyd haben sich in 75 Min.

²⁵⁾ W. KIRMSE und L. HORNER, Chem. Ber. 89, 2762 [1956].

²⁶⁾ R. ROBINSON und M. TOMLINSON, J. chem. Soc. [London] 1934, 1528.

360 ccm (95%) *Stickstoff* entwickelt. Die rotbraune Lösung wird i. Vak. eingedampft und der mit Kristallen durchsetzte Rückstand in wenig heißem Methanol aufgenommen. Im Kühlschrank scheiden sich 1.5 g einer noch dunkel gefärbten kristallinen Substanz ab. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und erneutes Einengen erhält man 1.10 g *N-[p-Methoxybenzoyl]-S,S-dimethylsulfoximin* (30%) vom Schmp. 120—121°.

$C_{10}H_{13}NO_3S$ (227.3) Ber. C 52.86 N 6.17 S 14.08 Gef. C 52.94 N 6.59 S 12.92

Thermolyse von p-Methoxybenzazid in Dimethylsulfoxyd: Aus einer Lösung von 2.0 g (11 mMol) *p-Methoxybenzazid* in 50 ccm *Dimethylsulfoxyd* hat sich bei 100° nach einer halben Stde. der *Stickstoff* quantitativ abgespalten. Das Lösungsmittel wird i. Vak. weitgehend abdestilliert. Dabei fallen ca. 400 mg farblose, schwefelfreie Kristalle aus; aus Wasser/Äthanol Schmp. 263°. Die *Dimethylsulfoxyd*-Restlauge ergibt nach Zusatz von Wasser 0.7 g (ca. 50%) *N,N'-Bis-[4-methoxyphenyl]-harnstoff*. Die Verbindung mit dem Schmp. 263° hat folgende Zusammensetzung:

Gef. C 64.23 H 4.94 N 9.74

Photolyse von m-Methoxybenzazid²⁷⁾ in Dimethylsulfoxyd: Bei der Belichtung von 3.0 g (17 mMol) *m-Methoxybenzazid* in 100 ccm *Dimethylsulfoxyd* haben sich nach 2 Stdn. 380 ccm (100%) *Stickstoff* entwickelt. Dem Abdampfrückstand, einem schwarzen zähen Öl, können mit heißem Wasser 0.15 g (ca. 4%) *N-[m-Methoxybenzoyl]-S,S-dimethylsulfoximin* (Schmp. 100—101°) entzogen werden.

$C_{10}H_{13}NO_3S$ (227.3) Ber. C 52.86 N 6.17 S 14.08 Gef. C 52.90 N 6.06 S 13.72

Photolyse von p-Nitrobenzazid²⁸⁾ in Dimethylsulfoxyd: Bei der Belichtung einer Lösung von 3.0 g (15.5 mMol) *p-Nitrobenzazid* in 100 ccm *Dimethylsulfoxyd* haben sich nach 15 Stdn. erst 300 ccm (85%) *Stickstoff* entwickelt. Die tief dunkelbraune Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen i. Vak. einen dunkel gefärbten, harzigen Rückstand, der mit Wasser ausgekocht wird. Beim Abkühlen scheidet sich eine schmutziggelbe, flockige Substanz aus, die in etwas Aceton/Chloroform 1:3 aufgenommen und über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid geschickt wird. Aus dem Abdampfrückstand des Eluats scheidet sich *N-[p-Nitrobenzoyl]-S,S-dimethylsulfoximin* in gelben Nadeln ab, Schmp. 187—189°. Ausb. ca. 0.1 g (ca. 3%).

$C_9H_{10}N_2O_4S$ (242.3) Ber. C 44.63 N 11.57 S 13.22 Gef. C 44.52 N 11.97 S 12.80

Photolyse von m-Nitrobenzazid²⁸⁾ in Dimethylsulfoxyd: 3.0 g (15.5 mMol) *m-Nitrobenzazid* werden in 100 ccm *Dimethylsulfoxyd* belichtet. Nach 7 Stdn. haben sich erst 150 ccm (43%) *Stickstoff* entwickelt. Die tiefdunkle Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Beim Abkühlen scheidet die wäbr. Lösung ein gelbes, lockeres Pulver ab. Beim Einengen der Mutterlauge erhält man ein rotes Öl, aus dem aber keine einheitlichen Verbindungen isoliert werden können. Aus dem gelben Pulver können mit Methanol wenige mg blaßgelbe Kristallplättchen vom Schmp. 170° (Zers.) gewonnen werden, die Schwefel und Stickstoff enthalten. Die Ausb. reichte aber nicht für eine Analyse.

Photolyse von β-Naphthoylazid in Dimethylsulfoxyd: Bei der Belichtung einer Lösung von 3.0 g (15 mMol) *β-Naphthoylazid* in 100 ccm *Dimethylsulfoxyd* haben sich nach 2 Stdn. 350 ccm (100%) *Stickstoff* entwickelt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der braune, feste Rückstand einige Male mit Wasser ausgekocht. Aus der wäbr. Lösung scheiden sich beim Abkühlen und Einengen Kristalle aus, die aus Äthanol unscharf zwischen 160 und 175° schmelzen. Das Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Methylenchlorid/Aceton 4:1) zeigt zwei gleich starke Flecken, von denen der weitergewanderte unter der UV-Lampe stark

²⁷⁾ K. HUTTON, J. org. Chemistry **20**, 856 [1955].

²⁸⁾ J. MUNCH-PETERSEN, Acta. chem. scand. **5**, 1408 [1951].

fluoresziert. Aus den insgesamt 18 mg des Gemisches konnten dünn-schichtchromatographisch je 4 mg der beiden Verbindungen in einheitlicher Form abgetrennt werden. Die stark fluoreszierende Verbindung schmilzt scharf bei 144°. Sie enthält Schwefel und Stickstoff. Die zweite, langsamer wandernde und schwach fluoreszierende Substanz schmilzt scharf bei 193°. Nach Auskochen des Belichtungsproduktes mit Wasser sind 1.5 g eines braunen, lockeren Pulvers zurückgeblieben, das aus Nitrobenzol umkristallisiert wird. Man erhält 1.50 g (63%) *N.N'*-*Di-β-naphthoyl-harnstoff* vom Schmp. 300–305° (Zers.).

$C_{21}H_{16}N_2O$ (312.4) Ber. C 80.78 N 8.97 Gef. C 80.69 N 8.86

Photolyse von Benzazid in Tetramethylensulfoxyd: Eine Lösung von 3.0 g (20.4 mMol) *Benzazid* in 100 ccm *Tetramethylensulfoxyd* hat nach 3.5 Stdn. Belichtungsdauer 500 ccm *Stickstoff* entbunden (100%). Als Abdampfrückstand bleibt ein schwarzes Harz zurück, welches einige Male mit Wasser ausgekocht wird. Aus dem wäbr. Auszug erhält man *N-Benzoyl-S.S-tetramethylen-sulfoximin* in farblosen Kristallen, die, mehrfach aus Wasser umkristallisiert, bei 121–122° schmelzen. Ausb. 0.2 g (ca. 5%).

$C_{11}H_{13}NO_2S$ (223.4) Ber. C 59.18 N 6.28 S 14.38 Gef. C 59.23 N 6.31 S 14.02

Photolyse von Benzazid in Alkoholen

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 3.0 g *Benzazid* (20.4 mMol) in 130 ccm des jeweiligen *Alkohols* wird mit einer Quecksilberhochdrucklampe Q 81 der Firma Quarzlampe-Gesellschaft Hanau in einer Umlaufapparatur belichtet. Der entwickelte *Stickstoff* wird in einer Gasbürette aufgefangen und gemessen. Zwischen das Belichtungsgefäß und die Gasbürette wird eine kleine, mit Methanol/Trockeneis gekühlte Kühlfalle geschaltet, um etwa mit dem Gasstrom mitgerissene leichtflüchtige Reaktionsprodukte (Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton) aufzufangen. Die Stickstoffentwicklung ist im allgemeinen in 2 bis 3 Stdn. beendet.

Als Lösungsmittel dienen reine, getrocknete Alkohole. Die Lösungen werden vor dem Belichten mit *Stickstoff* gespült.

Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte: Von der belichteten Lösung wird das Lösungsmittel vollständig abdestilliert; hierbei wird die Vorlage mit Eis gekühlt und eine mit Methanol/Trockeneis gekühlte kleine Kühlfalle nachgeschaltet. Im Destillat wird die *Carbonylverbindung* als *2,4-Dinitro-phenylhydraron* quantitativ bestimmt (Formaldehyd colorimetrisch mit Fuchsin-Schwefligsäure).

Der Destillationsrückstand wird in Äther aufgenommen und 3 bis 4 mal mit insgesamt 100 ccm *2n NaOH* ausgeschüttelt. Leitet man in die alkalische Lösung bis zur Sättigung CO_2 ein, so fällt ein Teil der *Anlagerungsverbindung II* teils flüssig, teils kristallin aus. Der ausgefallene Anteil wird nicht abgetrennt, sondern in Äther aufgenommen und die wäbr. Phase sorgfältig ausgeäthert. Die trockene Ätherlösung wird abgedampft und der Rückstand ausgewogen.

Die äther. Lösung enthält nach dem Ausschütteln mit *2n NaOH Benzamid* und *Carbanilsäureester I*. Die trockene Ätherlösung wird eingedampft und das Gewicht der beiden Komponenten bestimmt. Der Anteil an Carbanilsäureester wird wie folgt bestimmt: 0.3 bis 0.4 g des Substanzgemisches werden genau eingewogen und mit ca. 10 g Pyridinhydrochlorid ca. 4 Stdn. auf 180–200° im Ölbad erhitzt. Die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und das freigesetzte, aus dem Carbanilsäureester stammende Anilin quantitativ mit Wasserdampf überdestilliert. Die ca. 200 ccm Destillat werden mit Salzsäure angesäuert und in einem Meßkolben auf 250 ccm aufgefüllt. 25 ccm davon werden mit ca. 10 ccm konz. reiner Salzsäure versetzt und das Anilin mit $n/10$ $KBrO_3/KBr$ -Lösung titriert. Den Endpunkt der Titration erkennt man am Auftreten von freiem Brom. Im

Falle des tert.-Butylalkohols bestand der Rückstand aus einem Gemisch von Carbanilsäure-tert.-butylester und *N,N'*-Diphenyl-harnstoff (obwohl absol. tert.-Butylalkohol verwendet worden war!).

Der Gehalt an Benzamid wurde als Differenz zwischen Einwaage des Rückstandes und dessen Gehalt an Carbanilsäureester berechnet. Mit tert.-Butylalkohol als Lösungsmittel war kein Benzamid entstanden.

Im Falle des Methanols war die entstandene Menge an Benzamid so gering (dünnschicht-chromatographischer Nachweis), daß auf eine Differenzbestimmung verzichtet werden konnte. Der Rückstand enthielt nur ca. 70% Carbanilsäureester I, neben einem noch unbekanntem Rest.

Alle Ausbeuteangaben der Tab. I beziehen sich auf das jeweils entwickelte Stickstoffvolumen.

Die *O-Alkyl-N-benzoyl-hydroxylamin-Derivate* $C_6H_5CO-NHOR$ sind farblose kristalline Substanzen, die in Alkalilauge löslich und etwas löslich in Wasser sind. Sie können aus der alkalischen Lösung mit CO_2 abgeschieden werden (s. oben).

R	CH_3 ²⁹⁾	C_2H_5 ³⁰⁾	<i>i</i> - C_3H_7	tert.- C_4H_9	$C_6H_5CH_2$ ³¹⁾
Schmp.	65°	64–65°	87–88°	131–132°	103°

Carbanilsäureester $C_6H_5NH-CO_2R$:

R	CH_3	C_2H_5	<i>i</i> - C_3H_7	tert.- C_4H_9	$C_6H_5CH_2$
Schmp.	47°	52°	90°	134–135°	78°

Die Darstellung erfolgte aus *Phenylisocyanat* und dem entsprechenden trockenen *Alkohol*.

²⁹⁾ W. LOSSEN, Liebigs Ann. Chem. **281**, 186 [1894].

³⁰⁾ M. E. WALDSTEIN, Liebigs Ann. Chem. **181**, 385 [1876].

³¹⁾ E. BECKMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2633 [1893].