

Photochemische Reaktionen von 3-Phenyl-2*H*-1,4-benzoxazin-2-on und von verwandten Verbindungen im Singulett- und Triplett-Zustand

Erich Tauer* und Karl-Heinz Grellmann

Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Abteilung Spektroskopie,
Postfach 2841, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 24. Mai 1985

Bei der Belichtung von 3-Phenyl-2*H*-1,4-benzoxazin-2-on (**6**) in Lösung entsteht unter CO-Abspaltung 2-Phenylbenzoxazol (**2**). Die Reaktion verläuft im elektronisch angeregten Singulettzustand über andere Zwischenstufen als im angeregten Triplettzustand von **6**. In protischen Lösungsmitteln entsteht unter Ringöffnung über den Triplettzustand von **6** noch die Schiff'sche Base *N*-Benzyliden-2-aminophenol (**7**). Einige bei der Photolyse von **6** entstehende Zwischenverbindungen wurden in kinetischen Experimenten nachgewiesen und charakterisiert. Es wird kurz darüber berichtet, daß die Photolyse des analogen Phenylbenzothiazinons ähnlich verläuft wie die Photolyse von **6**, während entsprechende Phenylchinoxalinone anders reagieren.

Photochemical Reactions of 3-Phenyl-2*H*-1,4-benzoxazin-2-one and of Related Compounds in the Singlet and Triplet State

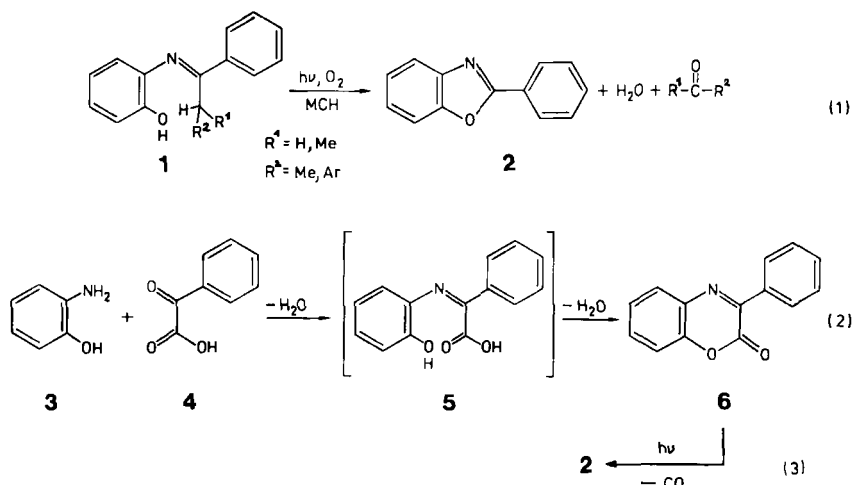
Illumination of 3-phenyl-2*H*-1,4-benzoxazin-2-one (**6**) leads to the formation of 2-phenylbenzoxazole (**2**) and CO. From the excited singlet state of **6** other transients are formed than from its triplet state. In protic solvents in addition to **2**, the Schiff base *N*-benzylidene-2-aminophenol (**7**) is formed under ring opening from the triplet state of **6**. In kinetic experiments some transients emerging during the photolysis of **6** were observed and characterized. We show qualitatively that the sulfur-containing analogue to **6**, phenylbenzothiazinone, reacts similar to **6** and that corresponding phenylquinoxalinones have different properties.

Die vorliegende Arbeit schließt an frühere Untersuchungen aromatischer Schiff'scher Basen an, die folgendes gezeigt haben¹⁾: Belichtet man Lösungen der Schiff'schen Basen **1** in Methylcyclohexan (MCH), so entsteht in *Gegenwart von Sauerstoff* 2-Phenylbenzoxazol (**2**) und Aldehyd ($R^1 = H$) bzw. Keton [Gl. (1)].

Die Photoreaktion (1) verläuft über radikalische Zwischenstufen und beginnt mit einem Angriff des Sauerstoffs am aliphatischen α -C-Atom der Carbimidoylgruppe.

In *entgaster* Lösung bildet sich **2** nicht. Es lag deshalb nahe, ähnliche Schiff'sche Basen zu untersuchen, die am α -C-Atom bereits Sauerstoff tragen. Kondensiert man zu diesem Zweck 2-Aminophenol (**3**) mit Phenylglyoxylsäure (**4**), dann erhält man als stabiles Endprodukt 3-Phenyl-2*H*-1,4-benzoxazin-2-on (**6**). Die Schiff'sche

Base **5** entsteht nur als (nicht isolierbares) Zwischenprodukt [Gl. (2)]. Auch wenn man **3** mit dem Methylester von **4** kondensiert, ist die entstehende Schiffsche Base instabil²⁾.



Wir berichten zunächst über die Photoreaktion des Benzoxazinons **6** und anschließend über einige Verbindungen, bei denen die Substituenten in Position 2 und 3 abgeändert wurden oder ein Austausch des Sauerstoffs in Position 1 gegen =S oder =N-R erfolgte.

1. 3-Phenyl-2H-1,4-benzoxazin-2-on (**6**)

1.1. Statische Experimente

Bei Belichtung einer luftgesättigten Lösung von **6** entstehen 2-Phenylbenzoxazol (**2**) und Kohlenmonoxid in äquimolaren Mengen [Gl. (3)]. Das Photoprodukt **2** wurde isoliert und durch Vergleich mit einer authentischen Probe (UV-Spektrum,

Tab. 1. Chemische Ausbeute^{a)} der Bildung von **2** aus **6** in Methylcyclohexan (MCH)^{b)} und 2-Propanol (2 P)^{b)}

Lösungsmittel	Anregung ^{c)} [nm]						
	ohne	WG-Kantenfilter			Interferenzfilter		
	<i>I</i> = 1	<i>I</i> = 0.1	305	320	335	313	372
MCH (luftgesättigt)	0.93	0.93	0.81	0.73	0.54	0.86	0.48
(entgast)	0.60	0.55	0.52	0.46	0.23	—	—
2 P (luftgesättigt)	0.68	0.70	0.54	0.41	0.18	0.50	0.21
(entgast)	0.40	0.18	0.34	0.28	0.15	—	—

^{a)} Fehlergrenze ± 0.02 . — ^{b)} Edukt-Konzentration $1 \cdot 10^{-4}$ M, Umsatz ca. 50%. — ^{c)} 50-W-Hg-Mitteldrucklampe; *I* = 1: ohne Filter; *I* = 0.1: Drahtgitter mit 10% Transparenz; Kantenfilter Schott mit steiler Absorptionskante und ca. 50% Transparenz bei den angegebenen Zahlen in nm; Interferenzfilter mit ca. 40% Transparenz bei den angegebenen Wellenlängen und 5 nm Bandbreite.

Mischungsschmelzpunkt) identifiziert, die gebildete Menge CO wurde quantitativ bestimmt. Die chemische Ausbeute (η) der Reaktion (3) hängt stark vom Lösungsmittel und von der Wellenlänge des Anregungslichtes ab (s. Tab. 1). In luftgesättigten Lösungsmitteln ist η unabhängig von der Lichtintensität (I).

In sauerstofffreier (entgaster) Lösung nimmt η mit sinkender Lichtintensität I ab (Tab. 1). Diese Verminderung ist besonders ausgeprägt im protischen Lösungsmittel 2-Propanol. Die Quantenausbeute Φ der Reaktion (3) wurde bei zwei Wellenlängen in luftgesättigter Lösung bestimmt. Man kann Tab. 2 entnehmen, daß Φ bei kurzwelliger Anregung (313 nm) beträchtlich größer ist als bei langwelliger (373 nm). Zusatz von Radikalfängern (9,10-Dihydrophenanthren oder Hydrochinon) vermindert weder die Bildungsgeschwindigkeit noch die chemische Ausbeute von **2**.

Tab. 2. Quantenausbeuten Φ der Bildung von **2** aus **6** in luftgesättigtem MCH^{a)} und 2P^{a)}

Anregung ^{b)}	MCH		$10^4 \times \Phi$		2P	
	Abbau von 6	Bildung von 2	Abbau von 6	Bildung von 2		
313	2.3	2.0	3.9	1.9		
372	0.4	0.2	1.7	0.4		

^{a)} Edukt-Konzentration $1 \cdot 10^{-4}$ M. — ^{b)} 150-W-Xenon-Hochdrucklampe, Interferenzfilter mit ca. 40% Transparenz bei den angegebenen Wellenlängen und 5 nm Bandbreite.

1.2. Kinetische Experimente

Blitzlichtphotolytische Untersuchungen am Benzoxazinon **6** wurden mit einer konventionellen Apparatur (Zeitauflösung ca. 10 μ s) in einem Gemisch aus Isopentan/Cyclopentan (= IC) 4:1 (p. vol.) und in 2-Propanol (= 2P) als Lösungsmittel durchgeführt.

In entgasten Lösungen von **6** beobachtet man bei der Temperatur $T = 298$ K nach der Blitzanregung einen Zwischenzustand mit einem breiten Absorptionsmaximum bei 400 nm, der in einer Reaktion erster Ordnung zerfällt und eine Lebensdauer $\tau_t(298 \text{ K}) = 0.6$ ms in IC und $\tau_t(298 \text{ K}) = 0.8$ ms in 2-Propanol hat. Aus den (linear verlaufenden) Arrhenius-Diagrammen ergab sich für die Zerfallskonstanten $1/\tau_t(T)$ in IC (Temperatur-Meßbereich 83 bis 298 K)

$$1/\tau_t(\text{IC}) = 3.5 \cdot 10^3 \exp(-E_{\text{IC}}/RT) \text{ s}^{-1}; E_{\text{IC}} = 1.9 \text{ kJ/mol}$$

und in 2-Propanol (Meßbereich 298 bis 192 K)

$$1/\tau_t(2\text{P}) = 1.2 \cdot 10^4 \exp(-E_{2\text{P}}/RT) \text{ s}^{-1}; E_{2\text{P}} = 5.7 \text{ kJ/mol.}$$

In luftgesättigter Lösung wird der Transient nahezu diffusionskontrolliert gelöscht; die Lebensdauer beträgt dann bei 298 K (nach Anregung mit einem Exciplexlaser, 248 nm, Zeitauflösung ca. 10 ns) $\tau_t(\text{MCH}, \text{O}_2) = 130$ ns in MCH und $\tau_t(2\text{P}, \text{O}_2) = 180$ ns in 2-Propanol.

Neben diesem kurzlebigen Transienten beobachtet man in Abwesenheit von Sauerstoff sowohl in protischen als auch in aprotischen Lösungsmitteln noch eine relativ langlebige Zwischenverbindung **8** mit einem Absorptionsmaximum bei 290 nm und einer Lebensdauer von $\tau_8(298 \text{ K}) = 300 \text{ s}$ (s. Tab. 3). Bereits bei 223 K ist diese Zwischenverbindung nahezu stabil. Man kann deshalb z. B. in 2-Propanol als Lösungsmittel bei 223 K und langwelliger Belichtung ($\lambda > 320 \text{ nm}$) das Benzoxazinon **6** fast quantitativ in diesen Transienten überführen. Anschließend Belichtung mit kurzwelligem Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) führt zur Bildung von 2-Phenylbenzoxazol (**2**) und der Ausgangsverbindung **6**. Bei Erwärmung von 223 K auf höhere Temperaturen (ohne Belichtung) erhält man ausschließlich **6** zurück. Dieser thermische Zerfall ist eine Reaktion erster Ordnung, deren Verlauf man leicht mit einem konventionellen Spektralphotometer verfolgen kann. Aus dem linearen Arrhenius-Diagramm (Temperatur-Meßbereich 250 bis 298 K) ergibt sich die Zerfallskonstante

$$1/\tau_8 = 2 \cdot 10^8 \exp(-E_8/RT) \text{ s}^{-1}; E_8 = 60 \text{ kJ/mol.}$$

In MCH ist die Quantenausbeute für die Bildung des Transienten **8** sehr klein. Deshalb gelingt es in diesem Lösungsmittel nicht, eine größere Menge von **6** umzusetzen und **8** entsprechend anzureichern.

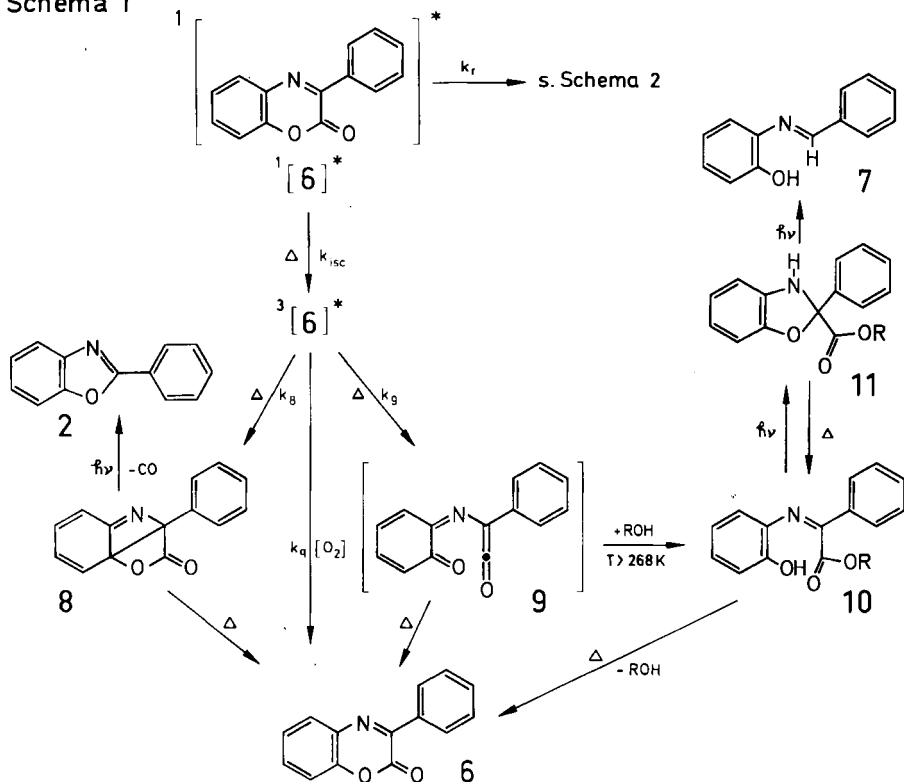
Tab. 3. In entgasten Lösungen beobachtete Transienten
(Aktivierungsenergien sind in kJ/mol angegeben)

Bezeichnung in Schema 1	Absorp- tions- maximum λ_{max} [nm]	Lebensdauer bei 298 K	Bemerkungen
³ [6]*	400	$\tau_1 = 0.8 \text{ ms}$	$1/\tau_1 = 3.5 \cdot 10^3 \exp(-1.9/RT) \text{ s}^{-1}$ in IC $1/\tau_1 = 1.2 \cdot 10^4 \exp(-5.7/RT) \text{ s}^{-1}$ in 2P
8	290	$\tau_8 = 300 \text{ s}$	Bei $T \leq 220 \text{ K}$ praktisch stabil $1/\tau_8 = 2 \cdot 10^8 \exp(-60/RT) \text{ s}^{-1}$ Bildet bei Belichtung 2 + CO und 6
10	350	$\tau_{10} = 360 \text{ min}$	Entsteht <i>nur</i> in protischen Lösungsmitteln
11	290	$\tau_{11} = 120 \text{ min}$	Entsteht durch Belichtung aus 10

Ausschließlich in *protischen*, entgasten Lösungsmitteln (Methanol, Ethanol, 2-Propanol) läuft noch eine weitere Reaktionskette ab, die zunächst zur Bildung eines langlebigen Transienten **10** mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ und einer Lebensdauer $\tau_{10}(298 \text{ K}) = 360 \text{ min}$ führt. Die Bildung von **10** hat offenbar eine hohe Aktivierungsenergie, denn bereits bei 263 K entsteht diese Zwischenverbindung nicht mehr. Der thermische Zerfall von **10** bei Raumtemperatur führt wieder zurück zur Ausgangsverbindung; unter Belichtung entsteht dagegen aus **10** ein weiterer Transient **11** mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$ und einer Lebensdauer $\tau_{11}(298 \text{ K}) = 120 \text{ min}$. Aus **11** entsteht bei kurzwelliger Bestrahlung (254 nm) die stabile Schiffische Base *N*-Benzyliden-2-aminophenol (**7**), thermisch zerfällt **11** über den Zwischenzustand **10** wieder in das Oxazinon **6**. In

entgasten aprotischen polaren Lösungsmitteln (Diethylether, Methyltetrahydrofuran) und in inerten Lösungsmitteln entsteht die Zwischenverbindung 10 (und deren Folgeprodukte 11 und 7) nicht.

Schema 1



1.3. Diskussion der bisherigen Ergebnisse

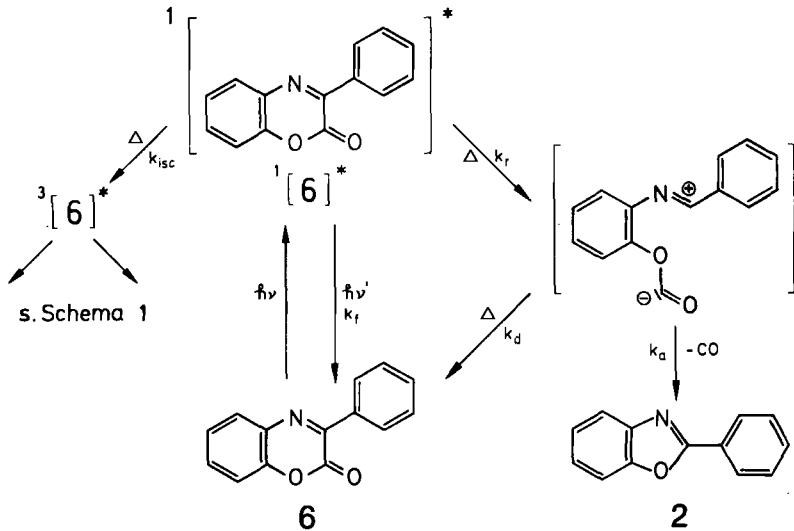
Die statischen Experimente (s. Tab. 1 und 2) und die kinetischen Messungen zeigen, daß bei der Photolyse des Benzoxazinons 6 durch die Gegenwart von Sauerstoff ein Reaktionszweig unterdrückt wird, denn die langlebigen Transienten 8 und 10 (s. Tab. 3) entstehen nur in entgasten Lösungen. Daraus folgt, daß 6 im elektronisch angeregten Singulettzustand ($^1[6]^*$) anders reagiert als im elektronisch angeregten Triplettzustand. Wir nehmen deshalb an, daß der in Blitzexperimenten beobachtete kurzlebige Zwischenzustand [$\lambda_{\text{max}} = 400\text{ nm}$, $\tau_t(298\text{ K}) = 0.8\text{ ms}$, s. Tab. 3] der Triplettzustand des Benzoxazinons ($^3[6]^*$) ist. Diese Zuordnung ist auch im Einklang mit den kleinen Frequenzfaktoren ($\approx 10^4\text{ s}^{-1}$) und den viskositätsabhängigen Aktivierungsenergien (1.9 kJ/mol in IC und 5.7 kJ/mol im viskoserem 2-Propanol) der Zerfallskonstanten sowie mit der nahezu diffusionsbestimmten Löschung durch Sauerstoff. Da die Lebensdauer des Triplettzustandes bei 298 K durch die Sauerstofflöschung in luftgesättigter Lösung um etwa

4 Zehnerpotenzen verkürzt wird, muß die Quantenausbeute einer vom Triplettzustand ausgehenden Photoreaktion etwa um den gleichen Faktor sinken. Es erscheint deshalb sicher, daß die in luftgesättigter Lösung beobachteten Reaktionen von $^1[6]^*$ ausgehen, und es liegt der Schluß nahe, daß die beobachteten langlebigen Transienten **8** und **10** über $^3[6]^*$ gebildet werden.

1.3.1. Reaktionen im angeregten Singulettzustand

Wir nehmen an (s. Schema 2), daß bei der Bildung von 2-Phenylbenzoxazol (**2**) aus $^1[6]^*$ die Spaltung der C–C-Bindung im Heteroring von **6** der erste Reaktionsschritt (Geschwindigkeitskonstante k_r) ist. Mit der Ringspaltung konkurriert die (schwache) Fluoreszenzemission (k_f) und der Übergang in den Triplettzustand (k_{isc}). Auf Grund der niedrigen Quantenausbeuten Φ (s. Tab. 2) muß man annehmen, daß ein strahlungsloser Prozeß (k_d) eine dominierende Rolle spielt. Dieser Prozeß geht entweder vom primären Spaltprodukt aus (wie in Schema 2 eingezeichnet) oder (auch) direkt von $^1[6]^*$. (Da **6** in entgaster Lösung, unter sonst identischen Bestrahlungsbedingungen, nicht wesentlich schneller umgesetzt wird als in luftgesättigter Lösung, kann k_{isc} für die kleinen Werte von Φ nicht maßgebend sein.)

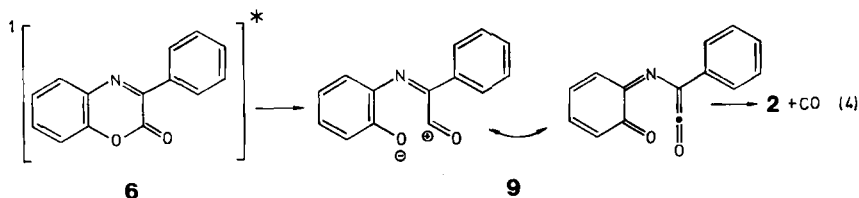
Schema 2



Es ist uns nicht gelungen, das primäre Spaltprodukt im Blitzexperiment nachzuweisen. Wahrscheinlich kann es sich nicht in meßbarer Konzentration ansammeln, weil die anschließende CO-Abspaltung (k_a) zu rasch verläuft, d. h. weil k_a größer ist als k_r . Deshalb bleibt auch die Frage offen, ob die Spaltung homolytisch oder (wie in Schema 2 formuliert) heterolytisch erfolgt. Die Tatsache, daß die

Bildung von **2** durch Radikalfänger nicht beeinträchtigt wird, ist wegen der vermutlich geringen Konzentration oder der kurzen Lebensdauer des Transienten kein eindeutiger Beweis für die heterolytische Spaltung.

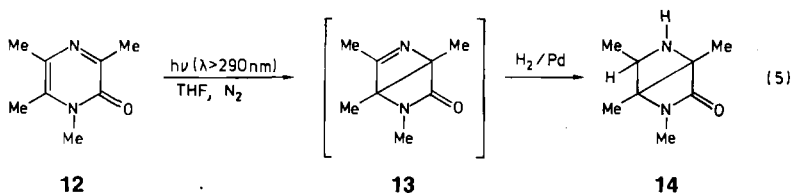
Eine Ringöffnung an der C–O-Bindung im Singulettzustand [Gl. (4)], wie wir sie für die Reaktionen im Triplettzustand annehmen müssen (s. unten), erscheint wenig wahrscheinlich.



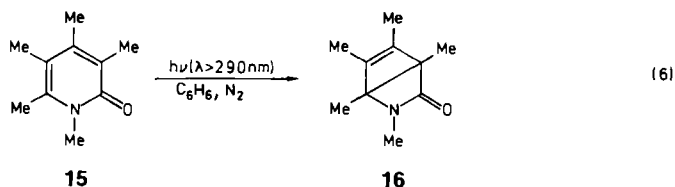
Es wäre in diesem Fall kaum zu verstehen, daß sich die Folgereaktionen in entgaster Lösung (d. h. ohne intermolekulare Triplettlöschung) so stark von den Reaktionen in sauerstoffhaltiger Lösung unterscheiden.

1.3.2. Reaktionen im angeregten Triplettzustand

Wir nehmen an, daß im ersten angeregten Triplettzustand des Benzoxazinons ($^3[6]^*$) zwei konkurrierende Prozesse ablaufen (s. Schema 1), nämlich die Bildung des Ketens **9** (k_9) unter Ringspaltung an der C–C-Bindung und die Isomerisierung (k_8) zum Dewarbenzoxazinon **8**. Das Absorptionsspektrum des Transienten **8** ($\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$) und dessen Lebensdauer (s. Tab. 3) stehen im Einklang mit diesem Strukturvorschlag. Analoge Photoisomerisierungen von Sechsring-Heterocyclen zu bicyclischen 2,2,0-Isomeren oder zu Ketenen sind bekannt³⁾.



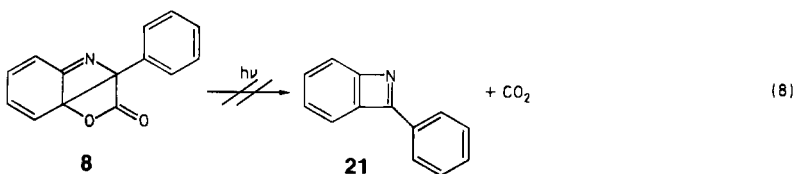
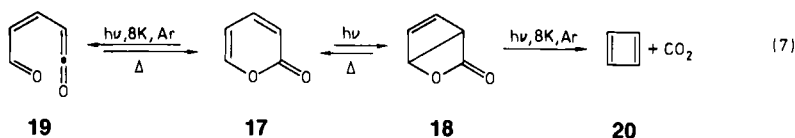
Furrer⁴⁾ hat zum Beispiel die Photochemie des Tetramethylpyrazinons **12** untersucht, das sich in das „sehr labile“ Photoprodukt **13** umlagert [Gl. (5)]. **13** kann durch Hydrierung abgefangen werden und ergibt das stabile Produkt **14**. Das Photoprodukt **16** aus dem analogen Pyridon **15** ist stabil [Gl. (6)].



Die in Lit.⁴⁾ nicht genauer charakterisierte Stabilität von **13** ist der von **8** wahrscheinlich sehr ähnlich. Da die Aktivierungsenergie der thermischen Rückreaktion **8** → **6** ziemlich hoch ist (60 kJ/mol), wird **8** schon bei relativ hohen Temperaturen beständig. (Nach der in Tab. 3 angegebenen Zerfallskonstanten $1/\tau_8$ beträgt die berechnete Lebensdauer von **8** z. B. bei 223 K bereits $5.8 \cdot 10^5$ s, d. h. ca. 7 Tage.) Bei kurzweiliger Belichtung bildet sich zu einem geringen Prozentsatz die Ausgangsverbindung **6** zurück, und unter CO-Abspaltung entsteht als Hauptprodukt Phenylbenzoxazol (**2**). Der Mechanismus dieser Photoreaktion ist noch nicht näher untersucht worden.

Von Corey et al. wurde durch Belichten von 2-Pyranon (**17**) das β -Lacton **18** dargestellt^{4a)} und bei 203 K isoliert [Gl. (7)]. Chapman et al. wiesen in Argon-Matrizen bei 8 K die Bildung des Ketens **19** aus **17** neben **18** nach^{4b)}. Belichtung von **18** bei 8 K führte schließlich unter CO₂-Abspaltung zur Darstellung von Cyclobutadien (**20**).

Im Gegensatz zu der Reaktion **18** → **20** haben wir beim Belichten von **8** keine photolytische Abspaltung von CO₂ unter Bildung von 2-Phenylbenzazet (**21**) beobachtet [Gl. (8)]. **21** ist unterhalb von ca. 230 K stabil⁵⁾, absorbiert im sichtbaren Spektralbereich und wäre deshalb leicht nachzuweisen. Entsprechende, negativ verlaufende Belichtungsversuche wurden in entgastem 2-Propanol, Tetrahydrofuran und *tert*-Butylmethylether bei 200 K durchgeführt.



Die Lage des Absorptionsmaximums ($\lambda_{\text{max}} = 350$ nm) und die photochemischen Folgereaktionen der anderen Zwischenverbindung **10** machen es sehr wahrscheinlich, daß es sich bei diesem Transienten um die in Schema 1 angegebene Schiffsbasis handelt. Sie entsteht, wie bereits erwähnt, nur in protischen Lösungsmitteln. Wir nehmen deshalb an, daß zunächst das Keten **9** gebildet wird, das entweder in den Grundzustand von **6** übergeht oder mit Alkohol zu **10** reagiert. Die Umwandlung **9** → **6** ist vermutlich sehr schnell und stellt den Prozeß dar, über den der größte Anteil der Triplett-Anregungsenergie als Wärme verlorengeht. Die Anlagerung von Alkohol (**9** → **10**) verläuft demgegenüber langsamer und mit höherer Aktivierungsenergie, denn die Bildung von **10** ist bereits bei 263 K nicht mehr zu beobachten.

Die relativ langwellige Absorption von **10** mit einem Maximum bei 350 nm ist auf die Resonanzwechselwirkung der beiden Phenylkerne über die C=N-Brücke zurückzuführen. In Analogie zu einer Reihe ähnlicher Schiffsbasen, die wir untersucht haben⁶⁾, kann man auch **10** durch Licht in das Benzoxazolin **11** um-

lagern. Durch diesen Ringschluß wird die Resonanzwechselwirkung über die C=N-Brücke der Schiffischen Base unterbrochen, und das Absorptionsmaximum von **11** liegt deshalb bei 290 nm, wie man es auch bei anderen Benzoxazolinen beobachtet. **11** kehrt thermisch unter Ringöffnung wieder zurück zur Schiffischen Base **10**, durch Absorption eines Lichtquants spaltet es die Alkoxy-carbonylgruppe ab und es entsteht als stabiles Endprodukt die Schiffische Base **7**.

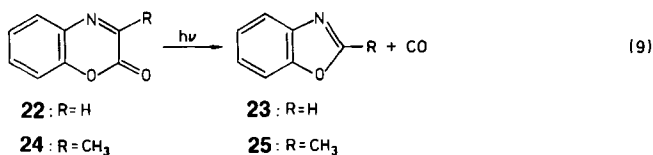
Da sich die Absorptionsspektren der Zwischenprodukte in Schema 1 teilweise überlappen, und weil natürlich auch in entgasten Lösungen die Reaktionen im angeregten Singulettzustand von **6** (Schema 2) ablaufen, ist die Abhängigkeit der Quantenausbeuten und der chemischen Ausbeuten von der Lichtintensität und der Anregungswellenlänge sehr kompliziert und quantitativ wohl kaum zu beschreiben.

2. Andere Benzoxazinone und verwandte Verbindungen

Bei den im folgenden beschriebenen Verbindungen wurden nur statische Messungen in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge und der eingestrahlt Lichtintensität durchgeführt. Die für die chemische Ausbeute angegebenen Werte wurden aus der Änderung der Absorptionsspektren vor und nach mehreren Belichtungsintervallen bestimmt.

2.1. 2H-1,4-Benzoxazin-2-on (**22**) und 3-Methyl-2H-1,4-benzoxazin-2-on (**24**)

Beide Verbindungen wurden nur in luftgesättigtem MCH und 2-Propanol als Lösungsmittel untersucht. In diesen Lösungsmitteln entstehen [Gl. (9)] aus **22** und **24** die Oxazole **23** bzw. **25** und die chemischen Ausbeuten (s. Tab. 4) hängen, ähnlich wie bei **6** (Tab. 1) davon ab, ob das Lösungsmittel protisch oder aprotisch ist und in welchen Absorptionsbereich des Eduktes eingestrahlt wird. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Photoreaktionen von **22** und **24** nach dem gleichen Mecha-



Tab. 4. Chemische Ausbeute^{a)} der Bildung von **23** aus **22** und von **25** aus **24** in Abhängigkeit vom eingestrahlt Spektralbereich

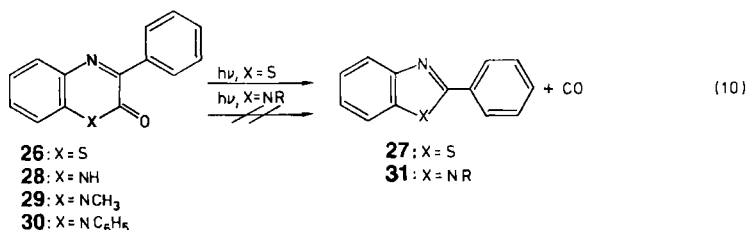
Photo- produkt	Lösungs- mittel ^{b)}	Anregung ^{a)} [nm] WG-Kantenfilter				
		ohne	305	320	335	345
23	MCH	0.63	0.56	0.42	0.19	0.21
	2P	0.11	0.08	0.06	0.06	0.06
25	MCH	0.88	0.74	0.52	0.33	0.34
	2P	0.48	0.32	0.21	0.09	0.11

^{a)} S. Fußnoten ^{a),b)} und ^{c)} zu Tab. 1. — ^{b)} Luftgesättigt.

nismus verlaufen, der für die Reaktionen des elektronisch angeregten Oxazinons **6** vorgeschlagen wurde.

2.2. Phenylbenzothiazinon und Phenylchinoxalinon

Aus 3-Phenyl-2*H*-1,4-benzothiazin-2-on (**26**) entsteht [Gl.(10)] unter CO-Abspaltung 2-Phenylbenzothiazol (**27**). Ähnlich wie beim Phenylbenzoxazinon **6** ist die chemische Ausbeute in 2-Propanol kleiner als in MCH. Die Abhängigkeit der Ausbeute von der Lichtintensität und der eingestrahlten Wellenlänge ist aber wesentlich weniger ausgeprägt (s. Tab. 5).



Tab. 5. Chemische Ausbeute^{a)} der Bildung von **27** aus **26** in Abhängigkeit vom eingestrahler Spektralbereich und der relativen Lichtintensität *I*

Lösungsmittel	ohne		Anregung ^{a)} [nm] WG-Kantenfilter				
	<i>I</i> = 1	<i>I</i> = 0.1	305	320	335	345	360
MCH (luftgesättigt)	0.96	0.97	0.96	0.96	0.93	0.98	0.96
MCH (entgast)	0.93	0.94	0.91	0.90	0.87	0.85	0.83
2P (luftgesättigt)	0.86	0.85	0.82	0.83	0.81	0.81	0.81
2P (entgast)	0.73	0.62	0.65	0.66	0.59	0.58	0.57

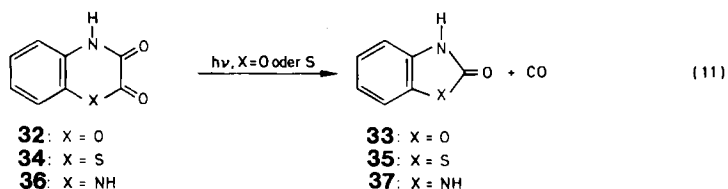
a) S. Fußnoten ^{a),b)} und ^{c)} zu Tab. 1.

Ganz verschieden von **6** und **26** sind die photochemischen Eigenschaften von 3-Phenyl-2(1*H*)-chinoxalinon (**28**) und von dessen 1-Methyl- oder 1-Phenyl-Derivat **29** bzw. **30**. Diese Verbindungen werden zwar mit vergleichbarer Quantenausbeute wie **26** photolysiert, es bilden sich dabei aber nicht die entsprechenden Imidazole **31**. Die entstehenden Photolyseprodukte wurden nicht identifiziert. Wegen der charakteristischen Struktur der Imidazolspektren wären die Verbindungen **31** im UV-Spektrum des Reaktionsgemisches leicht nachzuweisen. Man kann deshalb mit Sicherheit sagen, daß bei der Photolyse der Chinoxalinone weniger als 2% Imidazole gebildet werden.

2.3. Benzoxazindion, Benzothiazindion und Dihydrochinoxalindion

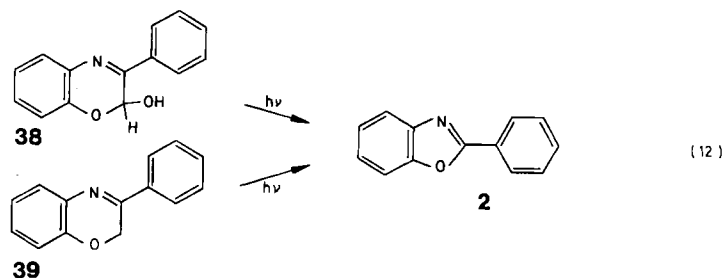
Die drei Dione 2*H*-1,4-Benzoxazin-2,3(4*H*)-dion (**32**), 2*H*-1,4-Benzothiazin-2,3(4*H*)-dion (**34**) und 1,4-Dihydro-2,3-chinoxalindion (**36**) verhalten sich photochemisch [Gl.(11)] ähnlich wie die unter 2.2. beschriebenen Verbindungen. Aller-

dings sind die Dione in MCH fast unlöslich, so daß sie nur in 2-Propanol untersucht werden konnten. In diesem Lösungsmittel (luftgesättigt) entsteht unter Belichtung aus **32** das 2(3H)-Benzoxazolon (**33**) und aus **34** das 2(3H)-Benzothiazolon (**35**). Analog zu **28** wird aus **36** das entsprechende 1,3-Dihydro-2H-benzimidazol-2-on (**37**) nicht gebildet. Die chemische Ausbeute an **33** und **35** hängt ebenfalls vom eingestrahlenen Spektralbereich ab. Bei polychromatischer Belichtung liegt die Ausbeute über 90%, bei Belichtung durch das Kantenfilter WG 345 sinkt sie auf ca. 30% ab.



2.4. Phenylbenzoxazin, Phenylbenzoxazinol und 3-Hydroxycumarin

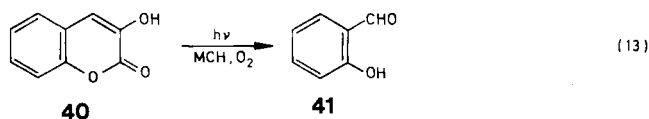
Das cyclische Halbacetal 3-Phenyl-2H-1,4-benzoxazin-2-ol (**38**) und der Ringether 3-Phenyl-2H-1,4-benzoxazin (**39**) sind formal vom Benzoxazinon **6** durch Hydrierung der C=O-Gruppe ableitbar. Aus beiden Verbindungen entsteht [Gl.(12)] beim Belichten in Lösung 2-Phenylbenzoxazol (**2**). Die chemischen Ausbeuten sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Im Gegensatz zu den Verbindungen **6**, **22**, **24**, **26**, **32** und **34** nimmt die chemische Ausbeute der Bildung von **2** aus **38** oder **39** beim langwelligen Belichten zu. Die Quantenausbeute für die Photolyse der Ausgangsverbindungen **38** und **39** ist unter allen in Tab. 6 angegebenen Bedingungen etwa gleich groß, obwohl die chemische Ausbeute der Bildung von **2** stark variiert. Die anderen bei der Photolyse offenbar entstehenden Photoprodukte wurden nicht identifiziert.



*Battistoni et al.*⁷⁾ isolierten beim Belichten von 3-Phenyl-2H-1,4-benzoxazin-4-oxid in Dioxan **38** und **39** als Photoprodukte. Diese Autoren berichten jedoch nicht über die Weiterreaktion zu **2**.

Beim Belichten von 3-Hydroxycumarin (**40**) [Gl.(13)], wo der Ringstickstoff in **32** durch eine CH₂-Gruppe ersetzt ist, bildet sich in MCH mit ca. 35% chemischer Ausbeute Salicylaldehyd (**41**), jedoch nur in Gegenwart von Sauerstoff. Der Al-

dehyd wurde isoliert und über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert. In luftgesättigtem oder entgastem 2-Propanol wird **41** nicht gebildet.



Tab. 6. Chemische Ausbeute^{a)} der Bildung von **2** aus **38**^{b)} oder **39**^{b)} in Abhängigkeit vom eingestrahlten Spektralbereich

Edukt	Lösungsmittel	Anregung ^{a)} [nm] WG-Kantenfilter				
		ohne	305	320	335	345
38	MCH (luftgesättigt)	0.69	0.79	0.84	0.90	0.94
	(entgast)	0.25	0.17	0.15	0.18	0.18
	2P (luftgesättigt)	0.20	0.28	0.37	—	—
	(entgast)	0	0	0	—	—
39	MCH (luftgesättigt)	0.09	0.11	0.14	0.24	0.30
	(entgast)	0	0	0	0	0
	2P (luftgesättigt)	0	0	0	—	—
	(entgast)	0	0	0	—	—

^{a)} S. Fußnoten ^{a)} und ^{c)} zu Tab. 1. — ^{b)} Edukt-Konzentration $1 \cdot 10^{-4}$ M, bei **38** in MCH $2.5 \cdot 10^{-5}$ M.

Experimenteller Teil

UV-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer 320 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Blitzlichtapparatur wurde an anderer Stelle beschrieben⁸⁾. Belichtungsversuche wurden generell mit 10^{-4} M Lösungen in Quarzküvetten ($10 \times 10 \times 45$ mm) durchgeführt. Für Tieftemperaturversuche befand sich die Küvette in einem mit Stickstoff gekühlten Kupferblock, der durch ein Quarz-Dewar-Gefäß thermisch isoliert war. Zur polychromatischen Bestrahlung wurde eine 50-W-Quecksilber-Mitteldrucklampe (Osram Hg 13) verwendet, für Belichtungen bei 254 nm eine 15-W-Quecksilber-Niederdrucklampe (Hanau NN 15/44). Kantenfilter (Schott, Mainz) dienen zum Ausfiltern unerwünschter UV-Anteile, die Lichtintensität wurde mit Drahtfiltern bekannter Transparenz abgeschwächt.

Entgaste Lösungen wurden durch die übliche Einfrier-Pump-Auftau-Technik mit Hilfe einer Hochvakuum-Apparatur (Enddruck $< 10^{-5}$ Torr) hergestellt. Bei präparativen Ansätzen wurden die Lösungen durch Spülen mit hochreinem Stickstoff (< 2 ppm O_2) von Sauerstoff befreit und in einem Rayonet-Reaktor bestrahlt.

Alle Photoprodukte wurden durch ihr UV-Spektrum direkt in der Reaktionslösung identifiziert. Die Verbindungen **23** (aus **22**), **25** (aus **24**) und **41** (aus **40**) wurden außerdem zur Aufnahme der UV-Spektren vorher gaschromatographisch aus der eingengten Reaktionslösung abgetrennt und mit authentischen Proben verglichen. Von **41** wurde zusätzlich das 2,4-Dinitrophenylhydrazon dargestellt und durch Mischungsschmelzpunkt identifiziert.

Die CO-Bildung wurde quantitativ mit einer wäßrigen Lösung von PdCl₂ bestimmt. Vor der Belichtung wurde 1 h Luft durch hintereinander geschaltete U-Rohre mit KOH-Lösung und festem KOH und anschließend durch das Reaktionsgefäß mit einer Lösung von **6** in MCH gepreßt. Hinter dem Reaktionsgefäß befanden sich eine mit Trockeneis/Aceton gekühlte Falle (um ungesättigte Verbindungen auszufrieren) und anschließend die PdCl₂-Lösung. Erst nach dem Einschalten der Lichtquelle beginnt Palladium auszufallen. Der photochemische Umsatz **6** → **2** + CO wurde spektroskopisch bestimmt, das ausgefallene Palladium gravimetrisch. In zwei Versuchen ergab sich eine Bildung von 102% bzw. 112% CO, bezogen auf gebildetes **2**.

Quantenausbeuten wurden mit Aberchrome 540 als Standard bestimmt. Für den Standard wurde eine (von der Wellenlänge unabhängige) Quantenausbeute von 0.2 angenommen²⁶⁾.

Lösungsmittel waren Uvasole der Firma Merck-Schuchardt, ausgenommen Methylcyclohexan. Dieses wurde aus Methylcyclohexan (purum; Fa. Fluka) durch Säulenchromatographie an SiO₂ (Silica Woelm 100–200, aktiv) und Al₂O₃ (Alumina Woelm B-Super I) hergestellt.

Die untersuchten Substanzen und die Vergleichssubstanzen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt, soweit sie nicht käuflich waren. Die Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

2-Phenylbenzoxazol (**2**): Schmp. 105 °C (nach Sublimation), Lit.⁹⁾ Schmp. 104.5–105.5 °C.

3-Phenyl-2H-1,4-benzoxazin-2-on (**6**): Schmp. 117 °C (aus Methanol), Lit.²⁾ Schmp. 117 °C.

N-Benzyliden-2-aminophenol (**7**): Schmp. 94 °C (aus Methanol), Lit.²³⁾ Schmp. 95 °C.

2H-1,4-Benzoxazin-2-on (**22**): Schmp. 78–79 °C (aus Petrolether, Sdp. 60–80 °C), Lit.²⁴⁾ Schmp. 79.5–80.5 °C.

Benzoaxazol (**23**): Fa. Merck-Schuchardt; **23** wurde durch Destillation gereinigt, Sdp. 76 °C/15 Torr, Schmp. 30 °C.

3-Methyl-2H-1,4-benzoxazin-2-on (**24**): Schmp. 98 °C (aus Methanol), Lit.²⁾ Schmp. 98–99 °C.

2-Methylbenzoxazol (**25**): Fa. Merck-Schuchardt; **25** wurde durch Destillation gereinigt, Sdp. 84 °C/15 Torr.

3-Phenyl-2H-1,4-benzothiazin-2-on (**26**): Schmp. 100 °C (nach Sublimation), Lit.¹⁰⁾ Schmp. 100 °C.

2-Phenylbenzothiazol (**27**): Fa. EGA-Chemie; Schmp. 114 °C (nach Sublimation), Lit.¹⁰⁾ Schmp. 114 °C.

3-Phenyl-2(1H)-chinoxalinon (**28**): Schmp. 247 °C (aus Methanol), Lit.¹¹⁾ Schmp. 247 °C.

1-Methyl-3-phenyl-2(1H)-chinoxalinon (**29**): Schmp. 139–140 °C (aus Methanol), Lit.¹²⁾ Schmp. 138–139 °C.

1,3-Diphenyl-2(1H)-chinoxalinon (**30**): Schmp. 192 °C (aus Methanol), Lit.¹³⁾ Schmp. 192 °C.

2-Phenylbenzimidazol (**31**, R = H): Fa. EGA-Chemie; Schmp. 294 °C (aus Ethanol/Wasser), Lit.¹⁴⁾ Schmp. 291 °C.

1-Methyl-2-phenylbenzimidazol (**31**, R = CH₃): Fa. EGA-Chemie; Schmp. 171 °C (aus Ethanol/Wasser), Lit.¹⁵⁾ Schmp. 170–171 °C.

1,2-Diphenylbenzimidazol (**31**, R = C₆H₅): Schmp. 112–113 °C (aus Methanol/Wasser), Lit.¹⁶⁾ Schmp. 112–113 °C.

2*H*-1,4-Benzoxazin-2,3(4*H*)-dion (32): Schmp. 270–272 °C (Zers., aus *o*-Dichlorbenzol), Lit.¹⁷⁾ Schmp. 275–276 °C (Zers.).

2(3*H*)-Benzoxazon (33): Fa. EGA-Chemie; Schmp. 141–142 °C (aus Ethanol/Wasser), Lit.⁹⁾ Schmp. 142–143 °C.

2*H*-1,4-Benzothiazin-2,3(4*H*)-dion (34): Schmp. 248–250 °C (Zers., aus Eisessig), Lit.¹⁸⁾ Schmp. 250 °C (Zers.).

2(3*H*)-Benzothiazolon (35): Schmp. 136 °C (aus Ethanol/Wasser), Lit.¹⁹⁾ Schmp. 136 °C.

1,4-Dihydro-2,3-chinoxalindion (36): Umkristallisation aus Ethanol/Wasser, Lit.²⁰⁾ Schmp. > 360 °C (Zers.).

1,3-Dihydro-2*H*-benzimidazol-2-on (37): Fa. EGA-Chemie; Schmp. 315 °C (aus Ethanol), Lit.²¹⁾ Schmp. 318 °C.

3-Phenyl-2*H*-1,4-benzoxazin-2-ol (38): 33.5 g (0.22 mol) Phenylglyoxal-hydrat und 21.8 g (0.2 mol) 2-Aminophenol werden in 150 ml Toluol im Wasserabscheider gekocht, bis 7.2 ml (0.4 mol) Wasser abgeschieden sind. Das Reaktionsgemisch wird eingeeengt, der Niederschlag scharf abgesaugt und zweimal aus Chloroform umkristallisiert; Ausb. 19 g (42%), Schmp. 232–234 °C (Lit.²⁵⁾ Schmp. 230–232 °C).

3-Phenyl-2*H*-1,4-benzoxazin (39): Schmp. 111 °C (aus Ethanol/Wasser), Lit.²⁵⁾ Schmp. 111–112 °C.

3-Hydroxy-2*H*-1-benzopyran-2-on (40): Schmp. 151 °C (aus Ethanol), Lit.²²⁾ Schmp. 152 °C.

- ¹⁾ E. Tauer und K.-H. Grellmann, *J. Org. Chem.* **46**, 4252 (1981).
²⁾ E. Biekert, D. Hoffmann und F. J. Meyer, *Chem. Ber.* **94**, 1664 (1961).
³⁾ A. Lablache-Combiere in *Photochemistry of heterocyclic compounds (O. Buchardt)*, S. 207, John Wiley & Sons, New York 1976.
⁴⁾ H. Furrer, *Chem. Ber.* **105**, 2780 (1972). — ^{4a)} E. J. Corey und J. Streith, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 950 (1964). — ^{4b)} O. L. Chapman, C. L. McIntosh und J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 244 (1973).
⁵⁾ B. M. Adger, C. W. Rees und R. C. Storr, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 45.
⁶⁾ K. H. Grellmann und E. Tauer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3104 (1973).
⁷⁾ P. Battistoni, P. Bruni, G. Fava und G. Tosi, *J. Heterocycl. Chem.* **20**, 451 (1983).
⁸⁾ K. H. Grellmann und H. G. Scholz, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 64 (1979).
⁹⁾ W. G. Bywater, W. R. Coleman, O. Kamm und H. H. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 905 (1945).
¹⁰⁾ G. Rabilloud, B. Sillion und G. de Gaudemaris, *Makromol. Chem.* **146**, 215 (1971).
¹¹⁾ J. Buraczewski und L. Marchlewski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34**, 4008 (1901).
¹²⁾ G. H. W. Cheeseman, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1246.
¹³⁾ W. Fischer und E. Fahr, *Angew. Chem.* **79**, 619 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 630 (1967).
¹⁴⁾ K. v. Auwers und F. v. Meyerburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **24**, 2370 (1891).
¹⁵⁾ O. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **25**, 2826 (1892).
¹⁶⁾ J. Biehringer und A. Busch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **35**, 1964 (1902).
¹⁷⁾ K. Dickoré, K. Sasse und K.-D. Bode, *Liebigs Ann. Chem.* **733**, 70 (1970).
¹⁸⁾ K. Zahn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56**, 578 (1923).
¹⁹⁾ H. Fenner, R. W. Grauert und P. Hemmerich, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 193.
²⁰⁾ R. Meyer und A. Seeliger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **29**, 2640 (1896).
²¹⁾ P. Bouchet, G. Joncheray, R. Jacquier und J. Elguero, *J. Heterocycl. Chem.* **15**, 625 (1978).
²²⁾ E. Erlenmeyer jr. und W. Stadlin, *Liebigs Ann. Chem.* **337**, 283 (1904).
²³⁾ G. Smets und A. Delvaux, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **56**, 106 (1947).
²⁴⁾ W. Gauß und H. Heitzer, *Liebigs Ann. Chem.* **733**, 59 (1970).
²⁵⁾ F. Chioccare, E. Ponsiglione, G. Protta und R. H. Thomson, *Tetrahedron* **32**, 2033 (1976).
²⁶⁾ H. G. Heller und J. R. Langan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 341.

[112/85]