

## 26. Photochemische Reaktionen

43. Mitteilung [1]

### UV.-Bestrahlung von N-Phenylurethan und N-Phenylthiourethan

von D. Belluš<sup>1)</sup> und K. Schaffner

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(28. XII. 67)

*Summary.* Ultraviolet irradiation of N-phenylurethane (I) solutions with wavelength 253,7 nm resulted in the formation of polymeric material, the characteristic pattern of monomeric products associated with Photo-FRIES-type rearrangements [ $\rightarrow$  ethyl anthranilate (II), ethyl *p*-aminobenzoate (III)], and accompanying dissociation products [ $\rightarrow$  aniline (IV)].

N-Phenylthiourethane (V) showed no tendency to undergo Photo-FRIES-type rearrangements. Formation of polymeric material and aniline (IV), and, in the presence of molecular oxygen, cyclodehydrogenation to the 2-ethoxy-benzthiazol (VI) as well as a ready exchange of the sulfur atom in V by oxygen occurred instead.

Nachfolgend beschreiben wir die Resultate von UV.-Bestrahlungsversuchen mit N-Phenylurethan (I) und N-Phenylthiourethan (V). Sie wurden anlässlich von Untersuchungen Photo-FRIES-ähnlicher Umlagerungen unternommen, welche die Abklärung einiger mechanistischer Fragen sowie eine Erweiterung der Auswahl von Verbindungstypen, die nach diesem allgemeinen Reaktionsprinzip umlagern, zum Ziel haben.

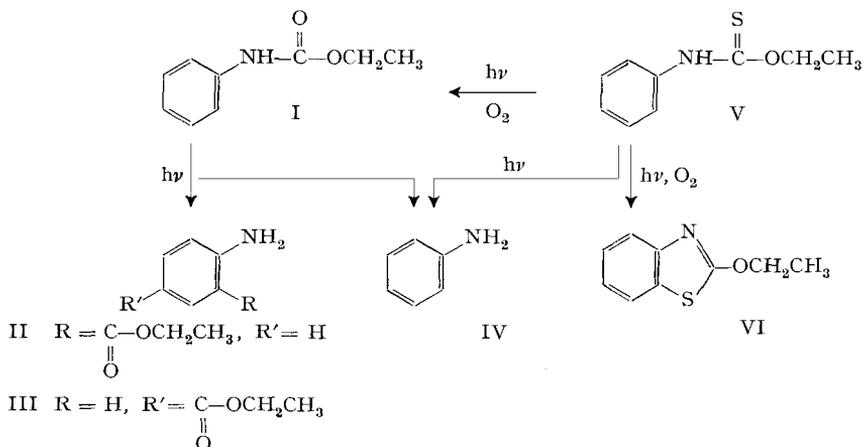
Photo-FRIES-Umlagerungen und diverse, mindestens formal analog verlaufende photochemische Umsetzungen sind in letzter Zeit von verschiedenen Arbeitsgruppen bearbeitet worden. Die bisher untersuchten Verbindungstypen umfassen Aryl- und Enolester und Arylamide von Carbonsäuren, Arylcarbonate<sup>2)</sup>, Arylester [3] und -amide [4] von Sulfonsäuren sowie Carbonsäure-enamide [5] [6] und ein N, N-Alkylalkenyl-urethan [6]. Das photochemische Verhalten dieser Verbindungsklassen ist durchwegs durch homolytische Abspaltung der Acyl- bzw. Sulfonylgruppen sowie durch parallel ablaufende intramolekulare Wanderungen dieser Gruppen charakterisiert, die sich je nach Ausdehnung des ungesättigten Systems auf 1,3-, 1,5-<sup>2)</sup>, 1,7-Verschiebungen [7] und vermutlich auch grössere Distanzen erstrecken können.

Die Bestrahlung von I [ $\epsilon^{254\text{ nm}} = 890$ ] in Äthanol mit Licht der Wellenlänge 253,7 nm führte zu einem Produktengemisch, dessen Zusammensetzung den für ein Photo-FRIES-Reaktionssystem vom allgemeinen Typus  $C_6H_5NHCOR$  zu erwartenden Umlagerungen zu *ortho*- und *para*-substituierten Anilinderivaten [ $\rightarrow$  37% Anthranilsäure-äthylester (II) + 8% *p*-Aminobenzoesäure-äthylester (III)] und einer irreversiblen N-CO-Bindungsspaltung unter Ausbildung von Anilin (IV; ca. 30%) entspricht. Vergleichbare Ergebnisse zeitigten auch entsprechende Bestrahlungen von I in *t*-Butanol und in Hexan. In den alkoholischen Lösungen stellte sich ausserdem rasch eine starke Braunfärbung ein, die vermutlich auf die zusätzliche Bildung von polymerem, alkohol-

<sup>1)</sup> Ständige Adresse: INSTITUT FÜR POLYMERE, Slowakische Akademie der Wissenschaften Bratislava, Tschechoslowakei.

<sup>2)</sup> Für neuere Literaturübersichten und eingehende Diskussionen solcher Photoreaktionen vgl. STENBERG sowie BELLUŠ und HRDLOVIČ [2].

löslichem Material zurückzuführen ist, das in Hexan in amorpher Form ausfiel<sup>3)</sup>. Im Gegensatz zu den Resultaten mit dem olefinischen Analogon von I, N-1-Propenyl-N-1-propyl-urethan [6], blieben die Umsätze von I durchwegs niedrig, offenbar infolge interner Filterwirkung durch die entstehenden Produkte [z.B.  $\epsilon^{254\text{nm}} \sim 6100$  (II), 2600 (III), 1600 (IV)].



N-Phenylthiourethan (V) zeigte keine Tendenz zu Umlagerungen vom Photo-FRIES-Typus. In einer wie der entsprechende Versuch mit I ausgeführten Bestrahlung von V in Äthanol bestanden die dominierenden Reaktionen bei einem Umsatz von 12% nebst der Entstehung von Polymeren in der Ausbildung von Anilin (IV; 17%) und dem Urethan I (25%). Bei höheren Umsätzen des Ausgangsmaterials V in *t*-Butanol und Dioxan wurden zudem kleinere Mengen des bekannten 2-Aethoxy-benzthiazols (VI) [10] gefasst. Die Struktur dieses Produktes ergab sich unmittelbar aus dessen Spektraldaten, insbesondere den Protonensignalen im NMR. (siehe exper. Teil) und dem Massenspektrum, das unter den Hauptfragmenten das für Benzthiazole charakteristische Bruchstück  $\text{HC}\equiv\text{S}^+$  aufweist. Parallele Bestrahlungen von V in Benzollösungen, die mit Sauerstoff gesättigt bzw. frei von Sauerstoff waren, zeigten, dass der photolytische Austausch des Schwefelatoms ( $\text{V} \rightarrow \text{I}$ ) bzw. die Cyclodehydrierung  $\text{V} \rightarrow \text{VI}$  nur in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff eintreten. Ähnliche Umwandlungen von Thion-Gruppierungen mit Sauerstoff zu den entsprechenden Ketonen sind bereits anderweitig beschrieben worden [11]. Ebenso ist kürzlich die der Cyclodehydrierung  $\text{V} \rightarrow \text{VI}$  analoge Umsetzung von Thiobenzanilid zu 2-Phenylbenzthiazol bei der UV.-Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff auf spektroskopischem Weg nachgewiesen worden [12].

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch Unterstützung seitens des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 3816) und der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, ermöglicht.

<sup>3)</sup> Es ist anzunehmen, dass die hier am monomeren Urethan I beobachteten photochemischen Umwandlungen auch an der lichtkatalysierten natürlichen Alterung von Polyurethanen beteiligt sind, die damit eine Analogie zu den Photoumlagerungen in Polycarbonaten [8] darstellen dürfte. Spektroskopische Befunde an Polyurethanen vor und nach künstlicher Belichtung [9] stehen damit im Einklang.

**Experimentelles.** – *N*-Phenylthiourethan (V) wurde nach einer Vorschrift in [13] hergestellt; alle übrigen Verbindungen (I sowie II–IV für Vergleichszwecke) wurden von FLUKA AG., Buchs, bezogen.

Die UV.-Bestrahlungen wurden, soweit nicht anders erwähnt, in einem zylindrischen Gefäß mit magnetischer Rührung bei 30° ausgeführt. Die Lichtquelle war zentral in einem wassergekühlten Quarzfinger angeordnet; Brenner A: Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20, Hauptlichtemission bei 253,7 nm; Brenner B: Hg-Hochdruckbrenner Q 81; beide QUARZLAMPEN GMBH., Hanau. Soweit nicht anders beschrieben, wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bestrahlt, die Lösungen aber nicht speziell von gelöstem O<sub>2</sub> befreit.

Zur quantitativen Auswertung der Gas-Chromatogramme (GC.) wurde mit authentischen Substanzproben kalibriert. Stationäre Phasen: NPGS (Kolonntemp. 200°) für I, II und IV, SF-96 (Temp. 160°) für III–VI. Bei der Kalibrierung musste berücksichtigt werden, dass V im Einspritzblock (Temp. 230°), nicht aber in der Säule (Temp. 170°) teilweise zu Äthanol und Phenylisothiocyanat pyrolysierte. Zur thermischen Zersetzung von V bei der Destillation vgl. [14].

UV.-Bestrahlung von *N*-Phenylurethan (I). – a) In C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Lösung. Ansatz: 5 g I in 460 ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Brenner A, 95 Std. Das Bestrahlungsgut wurde im Vak. bei ca. 60° auf 15 ml konzentriert. GC.: Umsatz von I 14%, Ausbeuten an Anthranilsäure-äthylester (II) 37%, *p*-Aminobenzoessäure-äthylester (III) 8% und Anilin (IV) ca. 30%. Aufnahme der Lösung in Äther, 2× Ausschütteln mit 10-proz. wässriger HCl, Neutralisation des Säureauszugs mit NaOH und Extraktion mit Äther lieferte nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Basengemisch (342 mg), aus dem zwecks zusätzlicher Identifikation die Produkte II (Ident.: IR., UV.), III (Smp. 89°; Ident.: Misch-Smp., IR.) und IV (Ident.: IR.) mittels GC. isoliert wurden.

b) In *t*-Butanol- und in Hexanlösungen. Ansätze: je 500 mg I in 460 ml Lösungsmittel, Brenner A, 76 Std. Die Resultate der GC.-Analyse der im Vak. bei ca. 60° auf 10 ml eingeeengten Reaktionslösungen sind in der Tabelle zusammengefasst.

Produktenanalyse der Photolyse von I in *t*-Butanol und in Hexan  
(in Klammern Ausbeuten in % von umgesetztem I)

Verbindung	Photolyse in	
	<i>t</i> -Butanol	Hexan <sup>a)</sup>
I	71%	83%
II	7% (24%)	3% (18%)
III	2% (7%)	ca. 0,1% (0,5%)
IV	ca. 8% (28%)	ca. 3% (18%)

a) In Hexan fielen zusätzlich 43 mg eines amorphen Niederschlags aus, der nach GC. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Lösung) keine niedermolekularen Anteile enthält. Dasselbe polymere Produkt dürfte in gelöster Form auch bei der Photolyse in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH und in *t*-Butanol (Braunfärbung) angefallen sein.

UV.-Bestrahlung von *N*-Phenylthiourethan (V). – a) In C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-Lösung. Ansatz und Aufarbeitung: V wurde nach der für I beschriebenen Vorschrift a) umgesetzt (Bestrahlungsdauer 120 Std.). GC.: Umsatz von V 12%, Ausbeuten an I 25% und an IV 17%.

b) In *t*-Butanollösung. Ansatz: 1 g V in 460 ml *t*-Butanol (über Na dest.), Brenner B, 76 Std. Es fielen insgesamt 402 mg (40%) eines unangenehm riechenden, dunkelbraunen Niederschlags aus. Bei der Aufarbeitung nach dem für I beschriebenen Verfahren a) wurde nach GC. der Basen- und Neutralteile ein 95-proz. Umsatz von V und die folgenden Produktausbeuten festgestellt: 18% I, ca. 0,4% II, ca. 0,4% III, ca. 3% IV und 2,5% 2-Äthoxy-benzthiazol (VI) [10], Smp. 25° (isoliert mittels GC.). UV. (in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH):  $\lambda_{max} = 247, 278, 288 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 5100, 714, 670$ ), Endabs. bei 220 nm ( $\epsilon \sim 20000$ ). IR. (in CCl<sub>4</sub>):  $\nu_{max} = \text{u. a. } 1020, 1070, 1220, 1250, 1443, 1534, 1598 \text{ cm}^{-1}$ . NMR. (in CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta = 1,52/t/j = 7 \text{ Hz, } -\text{CH}_3; 4,65/q/j = 7 \text{ Hz, } -\text{CH}_2-; \text{ca. } 7,2-7,55 \text{ und } 7,65-7,8/2 \text{ m, je } 2 \text{ arom. H. MS.: } m/e 179 (M^+, \text{C}_9\text{H}_9\text{NOS}), 151 (M^+ - \text{C}_2\text{H}_4), 123 (M^+ - \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}), 45 (\text{HC}\equiv\text{S}^+, \text{überprüft mit hochauflösender MS.}), 29 (\text{C}_2\text{H}_5^+).$

c) *In Dioxanlösung*. 300 mg V wurden in 120 ml Dioxan [gereinigt nach HESS und FRAHM und durch neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt. I) filtriert] gelöst und die Lösung im Bestrahlungsgefäß unter  $\text{O}_2$ -freiem  $\text{N}_2$  erst 1 Std. über LINDE-Molekularsieb, Typ 5 A, zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde 120 Std. mit Brenner A bestrahlt. Amorpher, *polymerer Niederschlag*: 81 mg. GC.: 49,5-proz. Umsatz von V, Ausbeuten an I 22%, IV 7%, VI ca. 2% <sup>4)</sup>. Nach Dünnschichtchromatogramm [DC-Fertigplatten Kieselgel F<sub>254</sub>, MERCK; Fließmittel Benzol-Aethylacetat-(9:1)] zusätzlich Spuren von II.

d) *In Benzollösung*. Zwei Ansätze von je 75 mg V in 10 ml Benzol (über Na dest.), 40 Std. in einem Quarzrohr mit extern angeordnetem Brenner B. Beide Lösungen färbten sich dunkelbraun unter unangenehmer Geruchsentwicklung.

In einer dieser Versuchsanordnungen wurde unter  $\text{N}_2$  unter sorgfältigem  $\text{O}_2$ -Ausschluss bestrahlt. GC.: nur *Produkte IV und V*.

Im zweiten Versuch wurde die Lösung erst mit  $\text{O}_2$  gesättigt und unter  $\text{O}_2$ -Atmosphäre bestrahlt. GC.: 59-proz. Umsatz von V, Ausbeuten an I 19%, VI ca. 3,5%.

Die Aufnahme des NMR.-Spektrums erfolgte in unserer Instrumentalabteilung (Leitung: Prof. W. SIMON). Messung und Diskussion der MS.-Spektren verdanken wir Herrn PD Dr. J. SEIBL.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 42. Mitt.: H. WEHRLI, C. LEHMANN, T. IIZUKA, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* 50, 2403 (1967).
- [2] V. I. STENBERG in 'Organic Photochemistry', Bd. 1, S. 127, M. Denker Inc., New York, 1967; D. BELLUŠ & P. HRDLOVIČ, *Chem. Reviews* 67, 599 (1967).
- [3] J. L. STRATENUS & E. HAVINGA, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 85, 434 (1966).
- [4] H. NOZAKI, T. OKADA, R. NOYORI & M. KAWANISI, *Tetrahedron* 22, 2177 (1966).
- [5] A. ESCHENMOSE, *Pure appl. Chemistry* 7, 297 (1963); E. BERTELE, H. BOOS, J. D. DUNITZ, F. ELSINGER, A. ESCHENMOSE, I. FELNER, H. P. GRIBI, H. GSCHWEND, E. F. MEYER, M. PESARO & R. SCHEFFOLD, *Angew. Chemie* 76, 393 (1964).
- [6] N. C. YANG & G. R. LENZ, *Tetrahedron Letters* 1967, 4897.
- [7] J. L. STRATENUS, *Dissertation*, Leiden 1966.
- [8] D. BELLUŠ, P. HRDLOVIČ & Z. MAŇÁSEK, *J. Polymer Sci. B* 4, 1 (1966).
- [9] C. S. SCHOLLENBERGER & K. DINSBERGS, *S. P. E. Trans.* 2, 31 (1961).
- [10] P. JACOBSON, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 19, 1067, 1811 (1886).
- [11] G. OSTER, L. CITAREL & M. GOODMAN, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 703 (1962); G. QUINKERT, *Pure appl. Chemistry* 9, 607 (1964).
- [12] K. H. GRELLMANN & E. TAUER, *Tetrahedron Letters* 1967, 1909.
- [13] R. W. BOST & E. R. ANDREWS, *J. Amer. chem. Soc.* 65, 900 (1943).
- [14] A. W. HOFMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 2, 116 (1869).
- [15] H. TSUBOMURA & R. S. MULLIKEN, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5966 (1960).
- [16] V. I. STENBERG, R. D. OLSON, C. T. WANG & N. KULEVSKY, *J. org. Chemistry* 32, 3227 (1967).

<sup>4)</sup> Die Bildung der Produkte I und VI aus Phenylthiourethan (V) im Versuch c) zeigt, dass die verwendete Dioxanlösung noch Sauerstoff-haltig war, vermutlich in Form des bekannten Charge-Transfer-Komplexes [15], der erst z. B. mittels Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion (vgl. [16]) eliminiert werden kann.