

226. Lösungsmittel-sensibilisierte strahlungschemische Reaktionen II FRIES-Umlagerungen von Arylestern und Arylamiden [1]

von D. Belluš¹⁾, K. Schaffner

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

und J. Hoigné

INRESCOR, AG. FÜR INDUSTRI. FORSCHUNG UND STRAHLENNUTZUNG,
8603 Schwerzenbach/Zürich

(12. X. 68)

Summary. In a series of screening experiments *p*-tolyl acetate (**1a**), phenyl benzoate (**1b**), *p*-tolyl benzoate (**1c**), acetanilide (**1d**), and 2-naphthyl acetate (**5**) have been subjected to γ -radiolysis in aromatic and saturated hydrocarbon solutions. Qualitatively, the products formed correspond to those observed also with the respective photo-FRIES reactions, *i.e.*, hydroxy- and amino-aryl ketones due to rearrangements, and products due to homolytic fission into aryloxy and aniline radicals, respectively, were produced.

The relatively high *G* values of conversion in dilute solutions indicate that energy transfer from the solvent is operative. *E.g.*, 0,1 M *p*-tolyl acetate (**1a**) in benzene has a *G* value of over 0.3 for *ortho*-rearrangement to **2a**, and of 0.55 for cresol (**4a**) formation. Kinetic evidence points to different energy requirements of the *ortho*-rearrangement and the phenol formation, and to more than one excited state of benzene acting as energy donor. The ratio of the observed rate constants of the energy transfer to self-quenching in benzene is about $80 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1}$ for the *ortho*-rearrangement to **2a**. The over-all reaction is strongly quenched upon addition of *p*-terphenyl.

A comparison of the quantitative data obtained in this work with available published data reveals differences between benzene-sensitized runs with γ radiation and photochemical experiments. Thus, the ratios of *ortho vs. para* and *amphi* rearrangement, and of homolytic fission *vs.* rearrangements are higher in the solvent-sensitized radiolyses.

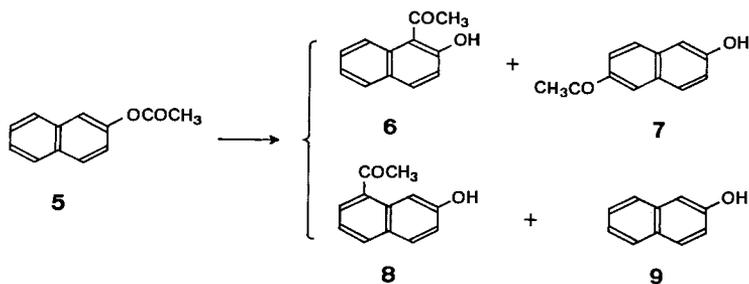
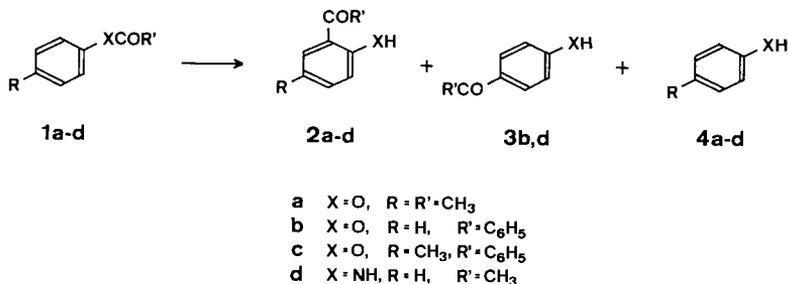
1. Einleitung. – Frühere Erfahrungen mit Lösungsmittel-sensibilisierten strahlungschemischen Reaktionssystemen [1] gaben den Anlass, auch Arylester und Arylamide auf dieser Basis zu untersuchen (vgl. dazu das Formelschema) und die Möglichkeit einer selektiven Energieübertragung auszutesten. Die UV.-Bestrahlung dieser Verbindungsklassen ist phänomenologisch auf breiter Basis untersucht und in der Literatur dokumentiert²⁾. Es treten dabei Umlagerungen zu den entsprechenden Hydroxy- bzw. Aminoaryl-ketonen (Produkte des Photo-FRIES-Umlagerungstypus) sowie homolytische Spaltprozesse auf, die ihrerseits hauptsächlich an Hand der Produkte der aromatischen Bruchstücke (z. B. Phenole und Anilin) nachgewiesen worden sind. Die photophysikalischen Aspekte hingegen, insbesondere hinsichtlich der Spin-Multiplizität des reagierenden angeregten Zustandes, sind bisher noch unzulänglich untersucht worden.

Die angestrebten Umlagerungen vom FRIES-Typus durch γ -Strahlung erwecken auch vom anwendungstechnischen Standpunkt aus ein gewisses Interesse. So weisen

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

²⁾ Vgl. dazu die Übersichtsartikel von BELLUŠ & HRDLOVIČ sowie STENBERG [2] und die neueren Originalarbeiten [3–7].

speziell die resultierenden *o*-Hydroxyarylketone wichtige Lichtschutzeigenschaften (photostabile UV.-Absorber) auf [8]. Ferner sollten die strahlungschemischen Untersuchungen an monomeren Substraten Hinweise ergeben, ob und wie weit mit solchen Umlagerungen auch in den strukturell ähnlichen Polyarylaten und Polycarbonaten zu rechnen ist.



Werden Arylester in Substanz ionisierenden Strahlen wie γ -Strahlen oder hochenergetischen Elektronenstrahlen ausgesetzt, so spielt sich vorwiegend eine wenig spezifische radiolytische Zersetzung ab, und spezielle Umlagerungsreaktionen sind nur in geringem Ausmass zu erwarten. DAVIS & GOLDEN [9] erhielten beispielsweise bei der Elektronenbestrahlung von Diphenylcarbonat neben anderen Umlagerungsprodukten das Phenylsalicylat mit einem strahlungschemischen Bildungswert *G* von nur 0,012, während die Kohlenmonoxid- bzw. Kohlendioxid-Abspaltungen mit *G*-Werten von 0,9 und 0,36 verliefen³⁾. Ein Hauptgrund für die meist unselektive radiolytische Zersetzung besteht darin, dass bei dieser direkten Energieabsorption verschiedenste, z. T. hochenergetische elektronische Zustände gleichzeitig angeregt werden und dass die Anregung sogar bis zur Ionisation führen kann. Damit die Molekeln jedoch auch strahlungschemisch selektiv zu bestimmten Zuständen angeregt werden, kann die Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel bestrahlt werden, das die Energie absorbiert und dann sekundär nur selektive Energieniveaus auf das gelöste Substrat überträgt. Für derartige Lösungsmittel-sensibilisierte Reaktionen sind aromatische Kohlenwasserstoffe als sensibilisierende Lösungsmittel häufig prädestiniert⁴⁾. Ihre Ausbeute an übertragbaren Anregungszuständen (beispielsweise des $^1B_{2u}$ - oder des $^3B_{1u}$ -Zustandes des Benzols von 4,5 bzw. 3,6 eV Energie) und die Lebensdauer dieser Zustände sind ausreichend, um diese Übertragungsreaktion auszunutzen, falls die gelöste Substanz in einer Konzentration von Prozenten vorliegt und die Übertragung diffusionskontrolliert ist. Energieübertragungen auf

³⁾ Der *G*-Wert (Energieausbeute) bezeichnet die Zahl der Molekeln, die pro 100 eV der im gesamten System absorbierten Energie umgesetzt bzw. gebildet werden.

⁴⁾ Für eine ausführliche Literaturzusammenstellung sei auf den Übersichtsartikel von HOIGNE [10] verwiesen.

gelöste Substrate sind auch von nicht aromatischen Lösungsmitteln möglich. Viele dieser Übertragungsprozesse sind jedoch sehr komplex und deshalb, obwohl phänomenologisch gut untersucht, bis heute noch schlecht abgeklärt.

2. Experimentelles. – Phenylbenzoat (**1b**), Acetanilid (**1d**), 2-Amino-acetophenon (**2d**), 4-Hydroxy-benzophenon (**3b**), 4-Amino-acetophenon (**3d**), p-Kresol (**4a**) [puriss.], Phenol (**4b**) [puriss.], Anilin (**4d**) [puriss.], 2-Naphtyl-acetat (**5**) [puriss.], 2-Naphtol (**9**) [puriss.] und p-Terphenyl [puriss.] waren Handelsprodukte der FLUKA AG., die mit Ausnahme der «puriss.»-Qualitäten in herkömmlicher Weise gereinigt wurden.

p-Tolylacetat (**1a**) und p-Tolylbenzoat (**1c**) wurden wie üblich nach der Methode von SCHOTTENBAUMANN aus p-Kresol (**4a**) und Acetanhydrid bzw. Benzoylchlorid hergestellt.

2-Hydroxy-5-methyl-acetophenon (**2a**), 2-Hydroxy-benzophenon (**2b**) und 2-Hydroxy-5-methylbenzophenon (**2c**) wurden nach bekannten Vorschriften [11] durch FRIES-Umlagerungen aus **1a**, **1b** bzw. **1c** und AlCl_3 hergestellt.

1-Acetyl-2-naphtol (**6**), 6-Acetyl-2-naphtol (**7**) und 8-Acetyl-2-naphtol (**8**) wurden durch FRIES-Umlagerung gewonnen, indem 3 g **5** und 7 g AlCl_3 4 Std. auf 120° erhitzt wurden, die Reaktionsmasse nach dem Erkalten zerrieben, mit Eis + verd. HCl aufgeschlämmt und das Gemisch 1 Std. auf Siedtemp. erhitzt wurde. Darauf wurde in Äther aufgenommen und die organ. Phase nacheinander mit verd. Na_2CO_3 -Lösung und H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Chromatographie des Rohgemisches an Kieselgel MERCK (Korngrösse 0,05–0,2 mm) mit Benzol-Äthylacetat (4:1) ergab 1,2 g **6**, Smp. $65\text{--}66^\circ$ ([12]: Smp. 64°) + 0,74 g 2-Naphtol + 0,05 g **7**, Smp. $170\text{--}172^\circ$ ([13]: Smp. 171°) + 0,11 g **8**, Smp. 149° ([14]: Smp. $149\text{--}150^\circ$) (alle Präparate aus Aceton-Benzol umkristallisiert).

Bestrahlungen. Cyclohexen⁵) und Cyclohexan⁵) waren mittels Gas-Chromatographie (GC.) gereinigt. Benzol war thiophenfrei. Für die Hauptversuche wurde eine mittlere Fraktion eines an einer PODBIELNIK-Kolonnen (ca. 60 theoret. Böden) gereinigten Destillates verwendet.

Die getrockneten Lösungen wurden ohne Ausschluss der Atmosphäre in Messkolben hergestellt, in Pyrexampullen pipettiert und nach der Gefrier-Tau-Methode entgast und abgeschmolzen. Die Bestrahlungen wurden mit den ^{60}Co - γ -Strahlen einer «GAMMACELL 220» in z. T. thermostatisierten Einsätzen durchgeführt. Die Dosisintensität betrug 0,16 bzw. 1,0 Mrad/Std.

Analysen. Die qualitativen Analysen erfolgten mittels Dünnschichtchromatographie (MERCK-DC-Fertigplatten Kieselgel F_{254} ; geeignete Benzol-Äthylacetat-Gemische als Fließmittel) und GC. Es wurden folgende GC.-Kolonnen verwendet (Abmessung $5' \times 1/4''$; Träger Chromosorb W, 60–80 mesh): NPGS (15% Neopentylglykolsuccinat) bei 215° für **1a** und **1d** und deren Produkte; NPGS bei 240° für **1b** und **1c** und deren Produkte; SF-96 bei 210° für **5** und dessen Produkte [Trägergas: Helium, 3 atü; Hitzdrahtdetektor]; Apiezon L und Carbowax M für **1a** und **1c** und deren Produkte [Trägergas: Stickstoff, HF-Detektor]. Die Produkte von **1a–d** und **5** wurden zusätzlich in kleinen Mengen mittels GC. isoliert. Alle Identifikationen beruhen auf dem Vergleich mit den Referenzsubstanzen (Dünnschicht-Laufstrecken, GC.-Retentionszeiten und IR.-Spektren).

Die quantitativen Analysen erfolgten durchwegs mit GC.-Messungen. Die Versuche mit **1b**, **1d** und **5** wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen ausgewertet. Die Produkte von **1a** und **1c** wurden an einer 3-proz. Carbowax-M-Kolonnen ($6\frac{1}{2}' \times 1/8''$) (ca. 1200 theoret. Böden) aufgetrennt und mit einem Flammenionisationsdetektor bestimmt. Kolonnentemperaturen: 130° für die **1a**- und 190° für die **1c**-Serie. Bei der **1a**-Serie wurde nach der Bestrahlung jede Ampulle zur quantitativen Markierung mit 0,053% p-Äthylphenol versetzt. Die relativen Retentionszeiten betragen: **1a** 1,00, **2a** 1,95, **4a** 3,26, p-Äthylphenol 4,56. Die einzelnen Pike waren in allen GC. gut voneinander getrennt. Es interferierten keine Radiolysenprodukte der Lösungsmittel mit der Produktenanalyse der Arylester.

Die Umsätze an Ausgangsmaterial betragen im allgemeinen bei den Bestrahlungen mit höheren Dosen (9 und 10 Mrad) bis zu 30%. Dementsprechend sind die Umsatzwerte, namentlich in den Fällen, bei denen mit tieferen Dosen gearbeitet wurde, mit relativ grossen Fehlern behaftet,

⁵) Wir danken Herrn Prof. T. GÄUMANN, Ecole Polytechnique de l'Université, Lausanne, für die Überlassung dieser Substanzen.

da sie als Differenzen zu bestimmen waren. (Ein Gesamtfehler von 5% bewirkt einen Fehler in $G(-\text{Ester})$ von 0,15).

Resultate und Diskussion. – Die mit der γ -Radiolyse der Arylester **1a–c** und **5** und des Arylamids **1d** erzielten Produktbildungen sind aus der Tabelle 1 ersichtlich. Sie stimmen in qualitativer Hinsicht mit den in der Literatur beschriebenen Resultaten der UV.-Bestrahlung dieser Verbindungen überein (**1a–d**: [2] [4a] [7], **5**: [6]⁶⁾).

Beim gegenwärtigen Stand der photochemischen Untersuchungen wird angenommen, dass die Photoanregung von z. B. Phenolestern in einer homolytischen Spaltung zu einem Phenoxy-/Acyl-Radikalpaar ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOR} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \cdot \text{COR}$) als mindestens einer der Primärprozesse resultiert. Als sekundäre Radikalreaktionen dieses primären Produktenpaars gelten u. a. die Bildung von Phenol (durch Wasserstoffabstraktion des Phenoxyradikals aus dem Reaktionsmedium⁷⁾), die Decarboxylierung des Acylradikals sowie die Rekombination des Radikalpaars zum Ausgangs-ester. Die Entstehung von *ortho*- und *para*-acylierten Phenolen (= FRIES'sche Umlagerungsprodukte) ist ebenfalls durch alternative Rekombinationen des Radikalpaars denkbar. Die Beobachtung, dass zwar die Quantenausbeute der Phenolbildung, nicht aber der *ortho*-Umlagerung von *p*-Tolylacetat (**1a**) von der Viskosität der Reaktionslösung abhängt, veranlasste TRECKER [4a], für die *ortho*-Umlagerung einen intramolekularen Mechanismus ohne Radikalpaar-Zwischenstufe zu postulieren. Negative Resultate von Triplett-Sensibilisierungs- (mit Acetophenon) und Lösungsversuchen (mit Naphtalin und Fe(III)-Acetylacetonat) sind vom gleichen Autor [4] als Indiz bewertet worden, dass entweder der elektronisch angeregte Singlettzustand oder höhere Vibrationsniveaus des Grundzustandes reaktiv sind. Eine ähnliche Stellungnahme vertreten COPPINGER & BELL [5]⁸⁾. Der Nachweis einer selektiven Sensibilisierung oder Löschung der reaktiven Spezies ist somit noch nicht *explicite* erbracht.

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Bildungswerte der Radiolysenprodukte beziehen sich auf die im gesamten System absorbierte Energie. Im gemessenen Bereich von 3–9 Mrad hängen sie nicht ausgeprägt von der Dosis ab, so dass angenommen werden kann, dass die gebildeten Produkte nicht wesentlich durch strahlungsschemische Sekundärprozesse abgebaut werden⁹⁾. Versuche, bei denen die Auswirkung der Bestrahlung auf stark verdünnte Lösungen der *vorgelegten* Produkte **2a** und **4a** quantitativ erfasst wurde, bestätigten diese Annahme. Berücksichtigt man die generell grossen Verdünnungen, in welchen die Arylester bestrahlt wurden, so fällt auf, dass die Umlagerungsprodukte und Phenole mit verhältnismässig hohen G -Werten gebildet werden. Würde man die gesamte Umsetzung lediglich der Auswirkung des vom Ester direkt absorbierten Energieanteils zuschreiben, so errechneten sich sehr hohe g -Werte¹⁰⁾: Z. B. wird in einer 0,01M-Lösung von *p*-Tolylacetat (**1a**) primär nur etwa der

⁶⁾ Im Gegensatz zur ionischen FRIES-Umlagerung wurde das Produkt **8** weder im photochemischen noch im Lösungsmittel-sensibilisierten strahlungsschemischen System beobachtet.

⁷⁾ Phenole und Aniline sind offensichtlich die Haupt-, aber nicht die einzigen Folgeprodukte der entsprechenden Radikalvorläufer. Die (für die strahlungsschemischen Versuche z. T. aus Tab. 1 ersichtlichen) Differenzen zwischen Umsatz- und Produktenbildungswerten dürften zum grossen Teil durch alternative Sekundärreaktionen der Radikale mit dem Medium bedingt sein.

⁸⁾ In diesem Zusammenhang ist auch die Beobachtung von Interesse, dass die formal analoge Umlagerung von Enamiden ausschliesslich durch die Anregung im kurzwelligen Absorptionssbereich (mit Licht unterhalb von 300 nm) ausgelöst wird, während mit längerwelligem Licht oder bei der Sensibilisierung mit Benzophenon nur *cis-trans*-Isomerisierung eintritt [15]. Diese Resultate beweisen, dass – wie oben auch für den Fall der Arylester postuliert – der energetisch tiefliegende Triplettzustand der Enamide nicht zur Umlagerung befähigt ist.

⁹⁾ Nur die Annahme, dass die Radiolysenprodukte schlechtere Energieacceptoren sind als das Ausgangsmaterial, erklärt die Tatsache, dass die integralen G -Werte im gemessenen Bereich keine namhaften Dosisabhängigkeiten aufweisen.

Tabelle 1. *Strahlungsschemische Energieausbeuten der Umsetzungen von 1a-d und 5*

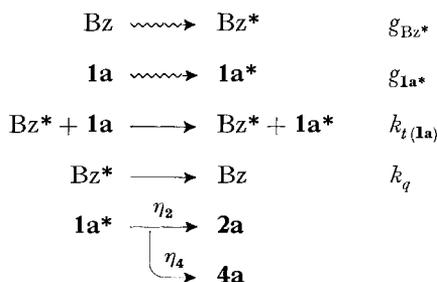
Ver- such Nr.	Ausgangs- verbindung u. Lösungsmittel	Konzentration (mMol/Liter)		Temp. (°C)	Dosis (Mrad)	G-Werte ^{a)}				
		Aus- gangsver- bindung	Zusatz [Q]			G(-1a)	G(2a)	G(4a)		
<i>p-Tolylacetat</i> [1a]										
1	-Benzol	7,7	–	+25°	3		0,18		0,21	
2	-Benzol	7,7	–	+25°	6		0,13		0,17	
3	-Benzol	7,7	–	+25°	9	0,4	0,12		0,16	
4	-Benzol	10	–	+25°	3		0,18		0,23	
5	-Benzol	10	–	+25°	6		0,18		0,23	
6	-Benzol	10	–	+25°	9	0,4	0,15		0,21	
7	-Benzol	13,5	–	+25°	3		0,21		0,25	
8	-Benzol	13,5	–	+25°	6		0,19		0,25	
9	-Benzol	13,5	–	+25°	9	0,4	0,18		0,23	
10	-Benzol	25,5	–	+25°	3		0,24		0,33	
11	-Benzol	25,5	–	+25°	6		0,20		0,32	
12	-Benzol	25,5	–	+25°	9	0,9	0,21		0,31	
13	-Benzol	40,7	–	+25°	3		0,27		0,41	
14	-Benzol	40,7	–	+25°	6		0,26		0,36	
15	-Benzol	40,7	–	+25°	9	1,6	0,26		0,40	
16	-Benzol	100	–	+25°	3		0,34		0,56	
17	-Benzol	100	–	+25°	6		0,31		0,56	
18	-Benzol	100	–	+25°	9	2,7	0,32		0,55	
19	-Cyclohexan	66	–	+25°	9		0,09		0,59	
<i>Phenylbenzoat</i> [1b]										
20	-Benzol	10	–	+40°	10	0,4	0,06	+	0,3	
21	-Toluol	10	–	+40°	10	0,4	0,08	+	0,2	
22	-Benzol	50	–	+40°	10	0,8	0,06	+	0,6	
23	-Toluol	50	–	+40°	10	0,8	0,11	+	0,5	
24	-Benzol	10	–	+25°	10	0,4	0,14	0,03	0,2	
25	-Benzol	10	–	+16°	10	0,4	+	+	+	
26	-Benzol	10	–	–80°	10	0,2	0,0	0,0	0,0	
27	-Toluol	10	–	–80°	10	0,3	+	+	+	
28	-Benzol	50	–	–80°	10	0,3	0,0	0,0	0,0	
29	-Benzol	10	1 <i>p</i> -Ter- phenyl	+40°	10	0,4	0,07	+	0,23	
30	-Benzol	10	5 <i>p</i> -Ter- phenyl	+40°	10	0,3	0,02	+	0,17	
31	-Benzol	10	25 <i>p</i> -Ter- phenyl	+40°	10	0,2	0,02	+	0,09	
32	-Benzol	10	10 Cyclo- hexen	+40°	10	0,4	0,06	+	0,2	
33	-Benzol	50	50 Cyclo- hexen	+40°	10	0,6	0,04	+	0,4	

Tabelle 1 (Schluss)

Ver- such Nr.	Ausgangs- verbindung u. Lösungs- mittel	Konzentration (mMol/Liter)		Temp. (°C)	Dosis (Mrad)	G-Werte ^{a)}			
		Aus- gangsver- bindung	Zusatz [Q]			G(-1c)	G(2c)	G(4c)	
	<i>p</i> -Tolylbenzoat	[1c]				G(-1c)	G(2c)	G(4c)	
34	-Benzol	10	–	+ 25°	10	0,8	0,1	0,3	
35	-Benzol	10	20 <i>p</i> -Ter- phenyl	+ 25°	10	0,9	0,05	+	
	<i>Acetanilid</i>	[1d]				G(2d)		G(3d)	G(4d)
36	-Benzol	10	–	+ 25°	10	0,05		0,025	0,03
	<i>2-Naphtylacetat</i>	[5]				G(-5)	G(6)	G(7)	G(9)
37	-Benzol	10	–	+ 25°	10	0,16	0,02	+	0,09

a) Die Werte der Versuche Nr. 19–37 sind das Resultat von Einzelmessungen. Die Angabe + bedeutet, dass die betreffenden Produkte nur qualitativ nachgewiesen wurden.

$1,7 \cdot 10^{-3}$ te Teil der gesamten absorbierten Energie auf dem Ester lokalisiert. Damit ergeben sich mit den in der Tabelle 1 aufgeführten Resultaten *g*-Werte von über 100 für die radiolytische Zersetzung von **1a** sowie für die zu **2a** und **4a** führenden Reaktionen. Diese relativ hohen Werte und die kleine Konzentrationsabhängigkeit der *G*-Werte lassen beide auf eine Energieübertragung vom Lösungsmittel auf den Ester schliessen, wie dies durch die folgende Formulierung dargestellt werden kann¹¹⁾:



¹⁰⁾ Die *g*-Werte sind auf denjenigen Bruchteil der absorbierten Energie bezogen, der von der entsprechenden Komponente der Mischung primär absorbiert wird. Sie wurden hier unter der Annahme ermittelt, dass die absorbierte Energie auf den einzelnen Komponenten primär entsprechend dem Elektronenanteil, mit dem die Komponenten an der Lösung teilnehmen, lokalisiert wird (nur Berücksichtigung der Elektronen der äussersten Elektronenschalen).

¹¹⁾ Für ausführlichere Betrachtungen sei auf Lit. [10], S. 81–84, verwiesen.

wobei:

Bz = Benzol (oder allg. Lösungsmittel),

g_{Bz^*} = Zahl der angeregten Benzolmolekeln, die sich pro 100 eV der vom Lösungsmittel absorbierten Energie ergeben,

η_2, η_4 = Ausbeuten an den Produkten **2a** und **4a**, die aus **1a*** resultieren,

$k_{t(1a)}$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Energietransfer vom Lösungsmittel auf **1a**,

k_q = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Löschreaktion des Lösungsmittels.

Für stark verdünnte Lösungen berechnet sich danach die Konzentrationsabhängigkeit z. B. der Umlagerungsreaktion nach:

$$G(\mathbf{2a}) = \eta_2 \cdot G_{\text{Bz}^*} \frac{1}{1 + 1/[\mathbf{1a}]_0 \cdot k_q/k_{t(1a)}} \quad (1)$$

D. h., eine Darstellung von $1/G(\mathbf{2a})$ gegenüber $1/[\mathbf{1a}]_0$ sollte eine Gerade ergeben, aus welcher $\eta_2 \cdot G_{\text{Bz}^*}$ und $k_{t(1a)}/k_q$ berechnet werden können.

In den Figuren 1 und 2 sind die für *p*-Tolylacetat (**1a**) in Benzol gefundenen Verhältnisse dargestellt¹²⁾. Die Messpunkte in Fig. 2 ergeben klar eine Kurve. Ihre Form lässt sich mit den im Reaktionsschema berücksichtigten Reaktionen nur dann erklären, wenn mindestens zwei verschiedene Energieübertragungsreaktionen, deren $k_{t(1a)}/k_q$ -Werte sich unterscheiden, angenommen werden. Die Messpunkte der Fig. 1 ergeben dagegen keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen $1/G(\mathbf{2a})$ und $1/[\mathbf{1a}]_0$. Auf

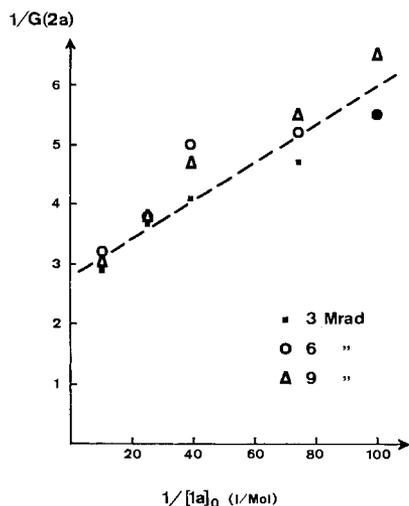


Fig. 1. Umlagerung **1a** → **2a** in Benzol
(Tab.: Nr. 4–18)

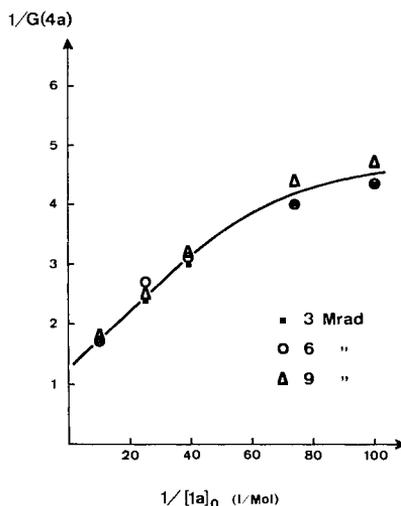


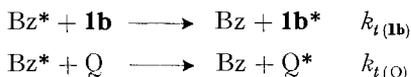
Fig. 2. *p*-Kresolbildung (**4a**) aus **1a** in Benzol
(Tab.: Nr. 4–18)

Grund der *approximativ* eingezeichneten Geraden und der Gleichung (1) kann für die Bildung von **2a** ein $\eta_2 \cdot G_{\text{Bz}^*}$ -Wert von 0,4 und ein $k_{t(1a)}/k_q$ -Wert der Grössenordnung von $80 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ abgeschätzt werden. Das Verhältnis von η_2/η_4 ändert sich mit der Konzentration. Dies sind Hinweise dafür, dass *mindestens zwei verschiedene Anregungs-*

¹²⁾ Da die Messungen an der verdünntesten Lösung (Tab. 1: Nr. 1–3) mit einer grösseren Streuung behaftet sind, sind sie in den Figuren 1 und 2 nicht berücksichtigt.

zustände des Donators übertragen werden, welche sich bezüglich der $k_{t(\mathbf{1a})}/k_q$ -Werte unterscheiden und welche die Reaktionen des Akzeptors verschieden beeinflussen.

Durch den Zusatz von *p*-Terphenyl wird der Reaktionsablauf in Benzol wesentlich gelöscht. Aus den Versuchen an Phenylbenzoat (**1b**) (Tab. 1: Nr. 20 und 29–31) kann abgeschätzt werden, dass $k_{t(\mathbf{1b})}$ und $k_{t(Q)}$ von der gleichen Grössenordnung sind, falls angenommen wird, dass die Löschreaktion die Energieübertragungsreaktion auf den Ester wie folgt konkurrenziert:



Der Löscheffekt des *p*-Terphenyls auf die Umsetzung von **1b** ist nicht ausreichend, um mit der Desaktivierung des ersten angeregten Singlettzustandes des Benzols auch nur annähernd begründet werden zu können, denn das Verhältnis der Löschung dieses Zustandes zur Eigenlöschung in Benzol ($k_{t(Q)}/k_q$) beträgt $14001 \cdot \text{Mol}^{-1}$ [16]. Bei den für die Reaktionen verantwortlichen Energieübertragungen muss es sich somit um andere Zustände als den ersten Singlett-Anregungszustand handeln¹³.

Dass nicht nur in Aromaten, sondern auch in gesättigten Kohlenwasserstoffen eine Energieübertragung vom Lösungsmittel auftritt, zeigt der Versuch mit **1a** in Cyclohexan (Nr. 19). In diesem Lösungsmittel wird jedoch die zu **2a** führende Umlagerung dreimal kleiner als in Benzol und das Verhältnis von $G(\mathbf{4a})/G(\mathbf{2a})$ beträgt 6,4, wogegen es in Benzol unter ähnlichen Bedingungen einen Wert von nur 1,3 aufweist.

Tabelle 2. Vergleich der Produktausbeute (**2b**, **3b** und **4b**) der γ -Radiolyse und der UV.-Bestrahlung von Phenylbenzoat (**1b**)

	Konzentration [1b]	Lösungsmittel	Temp. (°C)	Umsatz von 1b (%)	Ausbeuten in % von umgesetztem 1b			Lit.
					2b	3b	4b	
γ -Radiolyse	0,05 M	Benzol	40°	17	8	a)	75	b)
	0,05 M	Toluol	40°	18	14	a)	63	c)
UV.-Bestrahlung ^{d)}	0,13 M	Benzol	52°	4	13	20	e)	[18]
	0,22 M	Cyclohexan	55°	4	11	29	e)	[18]
	0,04 M	Äthanol	30°	f)	20	28	14	[19]
	0,05 M	Äthanol	g)	38	47	42	12	[20]

a) Spuren; quantitativ nicht bestimmt

b) Tab. 1: Versuch Nr. 22

c) Tab. 1: Versuch Nr. 23

d) Die UV.-Bestrahlungsversuche wurden durchwegs mit dem ungefilterten Licht von Hg-Hochdruckbrennern ausgeführt

e) Nicht bestimmt

f) Annähernd vollständiger Umsatz; keine präzise Angabe in [19]

g) Zimmertemperatur; keine präzise Angabe in [20].

¹³) Die Möglichkeit, dass der unterste Triplett-Anregungszustand des Benzols als einer der Donatorzustände wirkt, kann an Hand der Löscheversuche mit Cyclohexan (Nr. 32 und 33) nicht abschliessend beurteilt werden, bevor die Wirkungsweise des Cyclohexans endgültig geklärt ist. Für diesbezügliche experimentelle Untersuchungen an Benzol verweisen wir auf ZIMMERLI & GÄUMANN [17].

Ein Vergleich der Produktenbildungen, die durch γ -Radiolyse und durch UV.-Bestrahlung resultieren, zeigt neben der generellen qualitativen Übereinstimmung gewisse quantitative Differenzen bezüglich der Produktenbildungen. In der Tabelle 2 sind illustrationshalber für den Fall des Phenylbenzoats (**1b**) die Produktausbeuten, die mit den zwei verschiedenartigen Anregungsverfahren anfallen, einander gegenübergestellt. Bei den photochemischen Umsetzungen ist allgemein der Gesamtanteil an *ortho*- und *para*-Umlagerungsprodukten grösser als der Anteil an phenolischem Produkt¹⁴). Im Gegensatz dazu überwiegt bei den radiolytischen Versuchen die Phenol- bzw. Anilin-Menge⁶) jene der Umlagerungsprodukte. Ein zusätzlicher Unterschied besteht darin, dass die Verbindungen **1b** und **5** bei der γ -Radiolyse wesentlich weniger *para*- (**1b** \rightarrow **3b**) bzw. *amphi*-Umlagerung (**5** \rightarrow **7**) als bei der UV.-Bestrahlung (**1b**: Tab. 2, **5**: [6]) eingehen. Die Produkte **3b** und **7** entstanden auf photochemischem Weg in sogar grösserem Ausmass als die Produkte der *ortho*-Umlagerung (**2b** bzw. **6**). Diese quantitativen Differenzen in den beiden Anregungsverfahren dürften das Zusammenspiel von unterschiedlichen Anregungsenergien und dem oben erläuterten, möglicherweise bivalenten Reaktionsverhalten der angeregten Ester und Amide reflektieren.

Zum Abschluss möchten wir darauf hinweisen, dass in der Literatur Anhaltspunkte dafür gefunden werden können, dass eine wirksame Energie-Übertragung von angeregtem Benzol auf Arylester auch bei der Lichteinstrahlung im Absorptionsbereich des Lösungsmittels stattfindet. FINNEGAN & MATTICE [18] bestrahlten u. a. **1b** und **1c** mit dem nicht-filtrierten Licht eines Quecksilber-Hochdruckbrenners unter Verwendung von Benzol und von transparenten Lösungsmitteln (Cyclohexan, Dioxan, Isopropanol) unter sonst gleichbleibenden experimentellen Bedingungen. Bei vergleichbarer Lichtintensität waren die Ester-Umsatzgeschwindigkeiten und Ausbeuten an Umlagerungsprodukten in Benzol von der gleichen Grössenordnung wie diejenigen in den übrigen Versuchen, deren Resultate unter sich praktisch gleich waren. Eine Überschlags-Analyse der Spektraldaten der Reaktionssysteme (Emissionsspektrum des Brenners und Absorptionsdaten der Ester und des Benzols) ergibt, dass ca. 97–98% des von den Estern absorbierten Lichts auf die 2537-Å-Linie fällt, und dass nur etwa 1–4% der von den Benzollösungen absorbierten Lichtquanten dieser Wellenlänge direkt durch die Ester aufgenommen werden. Wenn Benzol nur als optischer Filter und nicht als Sensibilisator wirksam wäre, müssten die Resultate entsprechend niedriger als in den UV.-durchlässigen Lösungsmitteln sein. Aus der vergleichenden Zusammenstellung der Produktausbeuten in aromatischen Lösungsmitteln (Tab. 2) geht jedoch hervor, dass sich die Energieübertragungsverhältnisse im strahlungsschemischen System von denjenigen des photochemischen Systems unterscheiden.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel aus dem SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 4700) sowie ein Stipendium der SYNTAX S.A., Mexiko (an D. B.) zur Verfügung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 1. Mitt.: J. HOIGNÉ, K. SCHAFFNER & R. WENGER, *Helv.* **48**, 527 (1965).
- [2] a) D. BELLUŠ & P. HRDLOVIČ, *Chem. Reviews* **67**, 599 (1967); – b) V. I. STENBERG in «Organic Photochemistry», Bd. 1, S. 127, M. Decker Inc., New York 1967.
- [3] R. A. FINNEGAN & D. KNUTSON, *Chem. Comm.* **1966**, 172; *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1970 (1967); *Tetrahedron Letters* **1968**, 3429; E. D. A. PLANK, *Diss. Abstr.* **27**, 415-B (1966); C. D. PANDE & B. VENKATARAMANI, *Indian J. Technol.* **4**, 342 (1966) [*Chem. Abstr.* **66**, 54 824]; L. SCHUTTE & E. HAVINGA, *Tetrahedron* **23**, 2281 (1967); H. OBARA & H. TAKAHASHI, *Bull. chem. Soc. (Japan)* **40**, 1012 (1967); T. MATSUURA & Y. KITAJIMA, *Tetrahedron Letters* **1967**, 3311; D. V. RAO & V. LAMBERTI, *J. org. Chem.* **32**, 2896 (1967); M. G. KUZMIN, *J. A.*

¹⁴) Vgl. dazu auch die ausführliche Zusammenstellung in [2a].

- MICHEJEV & L. N. GUSEVA, Dokl. Akad. Nauk SSSR. *176*, 368 (1967); D. BELLUŠ & K. SCHAFFNER, Helv. *51*, 221 (1968); J. S. HUMPHREY, ACS. Polymer Preprints *9*, 453 (1968); H. GÖTH, Kunststoffe – Plastics (Solithurn, Schweiz) *15*, 96 (1968) [Chem. Abstr. *69*, 28246]; M. FISCHER, Tetrahedron Letters *1968*, 4295.
- [4] a) M. R. SANDNER & D. J. TRECKER, J. Amer. chem. Soc. *89*, 5725 (1967); – b) D. J. TRECKER, R. S. FOOTE & C. L. OSBORN, Chem. Comm. *1968*, 1034.
- [5] G. M. COPPINGER & E. R. BELL, J. phys. Chemistry *70*, 3479 (1966).
- [6] L. STRATENUS, Dissertation, Rijksuniversiteit, Leiden 1966.
- [7] D. BELLUŠ, P. HRDLOVIČ & P. SLÁMA, Coll. czech. chem. Comm. *33*, 2646 (1968).
- [8] J. VOIGT, «Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme», S. 263–275, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [9] A. DAVIS & J. H. GOLDEN, J. chem. Soc. (B) *1968*, 425.
- [10] J. HOIGNÉ in «Aspects of Hydrocarbon Radiolysis», S. 61, Ed.: T. Gäumann & J. Hoigné, Academic Press, 1968.
- [11] K. W. ROSENMUND & W. SCHNURR, Liebigs Ann. Chem. *460*, 56 (1928); N. M. CULLINANE, N. M. E. MORGAN & C. A. J. PLUMMER, Rec. trav. chim. Pays-Bas *56*, 627 (1937).
- [12] K. FRIES, Ber. deutsch. chem. Ges. *54*, 709 (1921).
- [13] O. N. WITT & O. BRAUN, Ber. deutsch. chem. Ges. *47*, 3216 (1914).
- [14] N. J. LEONARD & A. M. HYSON, J. org. Chemistry *13*, 164 (1948).
- [15] R. W. HOFFMANN & K. R. EICKEN, Tetrahedron Letters *1968*, 1759.
- [16] S. LIPSKY, W. P. HELMAN & J. F. MERKLIN in «Luminiscence of Organic and Inorganic Materials», S. 83, Ed.: H. P. Kallmann & G. M. Spruch, Wiley, 1962.
- [17] B. ZIMMERLI & T. GÄUMANN, Helv. *52* (1969), im Druck.
- [18] R. A. FINNEGAN & J. J. MATTICE, Tetrahedron *21*, 1015 (1965).
- [19] J. C. ANDERSON & C. B. REESE, J. chem. Soc. *1963*, 1781.
- [20] W. M. HORSPOOL & P. L. PAUSON, J. chem. Soc. *1965*, 5162.

227. Steroide und Sexualhormone

236. Mitteilung [1]

Die Synthese der 5 α - und 5 β -17-Oxo-19-hydroxy-3-aza-3,19-cyclo-A-homo-androstane

von R. Binder und H. Wehrli

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(12. X. 68)

Summary. The synthesis of the novel title compounds (**2** and **3**) is described. These two isomers differ from structure **1**, ascribed to the salamander alkaloid cycloneosamandione, with respect to ring A/B fusion and to the ketone position.

In Fortsetzung unserer synthetischen Arbeiten auf dem Gebiete der Salamander-Alkaloide [2] [3] berichten wir hier über die Synthese der Aldehydammoniak **2** und **3**¹⁾. Die beiden Verbindungen sind Isomere, die sich bezüglich der Verknüpfung der Ringe A und B sowie der Lage der Ketogruppe von der Struktur **1**, die dem Salamander-Nebenalkaloid Cycloneosamandion zugeordnet worden ist [5] [6], unterscheiden.

¹⁾ Ein Teil der hier beschriebenen Resultate wurde an der Sommerversammlung 1968 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Einsiedeln vorgetragen [4].