

235. Photoreduktion von 2-Phenylchinoxalin mit Alkoholen und Aminen

von Niklaus Baumann

Forschungsabteilung der Ciba-Geigy Photochemie AG, CH-1723 Marly

(31. VII. 73)

Summary. A mechanistic and kinetic analysis of the photoreduction of 2-phenylquinoxaline (I) to 3-phenyl-1,2-dihydroquinoxaline (II) in the presence of alcohols and amines is described. It is concluded that the reduction in alcohols proceeds exclusively over an excited singlet state I (S_1), probably of mixed $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ configuration. The triplet state which is also populated ($\Phi_{isc} = 0.62$) shows $\pi-\pi^*$ configuration but remains inactive. A calculated pK_a^* 6.2 of I (S_1) by means of a Förster-cycle, makes a mechanism which includes a first step photoprotonation of I (S_1), followed by formation of semiquinone type radicals very probable.

In the presence of amines the formation of II proceeds exclusively *via* the first excited triplet state of I. The calculated rate constants are strongly dependent on the solvent polarity and on the ionisation potentials of the amines. This demonstrates clearly the importance of a charge-transfer mechanism. It is also shown that once the charge-transfer from the amine to I (T_1) has occurred, physical quenching by electron backtransfer is of no importance. At high amine concentration I (S_1)-quenching is observed.

Photoreduktionen mit Carbonylverbindungen sind in jüngerer Zeit sowohl in mechanistischer als auch kinetischer Hinsicht intensiv bearbeitet worden¹⁾. Spärlich dagegen sind Untersuchungen ähnlicher Art auf dem Gebiet der aromatischen, insbesondere heteroaromatischen Kohlenwasserstoffe ausgefallen²⁾. Mechanismen und Kinetik der Photoreduktion sind mit Acridin [3], Phenazin [4] und Chinolin [5] untersucht worden. Bei Acridin und Phenazin wurde gezeigt, dass der für die Photoreduktion verantwortliche angeregte Zustand ein Singulett mit $n-\pi^*$ -Konfiguration ist. Das ebenfalls bevölkerte Triplett verhält sich dabei inert, was auf dessen $\pi-\pi^*$ -Konfiguration hinweist. Bei Phenazin zeigten *Davies et al.* [4a], dass die chemisch inerte Eigenschaft des $\pi-\pi^*$ -Triplets selbst in Anwesenheit von starken Reduktionsmitteln wie Triäthylamin (TAA) oder Tri-*n*-butylstannan (TBS) erhalten bleibt. Diese Eigenschaft ist recht erstaunlich, da *Hammond* [6] und *Cohen* [7] die leichte Reduzierbarkeit von $\pi-\pi^*$ -Triplets mit TBS oder TAA nachgewiesen haben. Auf dem Gebiet der Chinoxaline, einer variationsreichen Klasse von Heteroaromaten, liegen entsprechende Arbeiten nicht vor. Allerdings ist bekannt, dass Chinoxaline in Gegenwart von Äthern eine 1,2-Addition eingehen [8] und letztere über radikalische Zwischenstufen verläuft [9]. Es war deshalb von besonderem Interesse, einen Einblick in die mechanistische und kinetische Seite der photoreduktiven Eigenschaften von Chinoxalinen zu erhalten. 2-Phenylchinoxalin (I) schien dazu besonders geeignet. Einerseits war durch *Figueras* [10] die 3-Phenyl-1,2-dihydroform (II), ein mögliches Photoprodukt, bekannt, und andererseits zeigte *Schellenberg* [11], dass eine Konpro-

¹⁾ Übersicht s. [1].

²⁾ Übersicht s. [2].

portionierung von II mit seiner Dihydroform zu semichinonartigen Radikalen in neutralem und basischem Milieu nicht stattfindet.

Resultate und Diskussion. – *Absorption, Emission und Φ_{isc} .* 2-Phenylchinoxalin (I) zeigt in Äthanol zwei intensive, breite Maxima (Fig. 1) bei 334 nm ($\log \epsilon$ 4,07) und 259 nm ($\log \epsilon$ 4,41). Eine schwach ausgeprägte Schulter liegt bei 350 nm. Das Spektrum ist in einem unpolaren Lösungsmittel (Cyclohexan) kaum verschieden, und selbst bei hohen Konzentrationen sind in der langwelligen Flanke keine neuen Strukturierungen festzustellen. Beide Hauptbanden weisen aufgrund der hohen ϵ -Werte auf π - π^* -Konfiguration hin, jedoch kann ein im Auslauf der Kurve liegender n - π^* -Übergang nicht ausgeschlossen werden, da die Verbindung in polaren und unpolaren Lösungsmitteln selbst im Glaszustand bei 77°K keinerlei Fluoreszenz zeigt. Bei Chinoxalin sind die beiden niedrigsten Niveaus bei 90,3 kcal/mol (π - π^*) und 75,8 (n - π^*) kcal/mol situiert [12]. Die Einführung eines Phenylsubstituenten bringt möglicherweise den π - π^* -Übergang dem n - π^* -Übergang sehr nahe, was vibratorische Kopplung und folglich intensives Mischen der beiden Zustände zur Folge hat. Logischerweise kann in einem solchen Fall dem tiefsten angeregten Singulettzustand keine definitive Konfiguration zugeordnet werden. Im Gegensatz zu diesem scheint die Konfiguration des T_1 -Zustandes aufgrund der langlebigen Phosphoreszenz (Fig. 1) mit $\tau = 0,52$ sec. in EPA-Glas bei 77°K eindeutig π - π^* -Charakter zu besitzen. Die

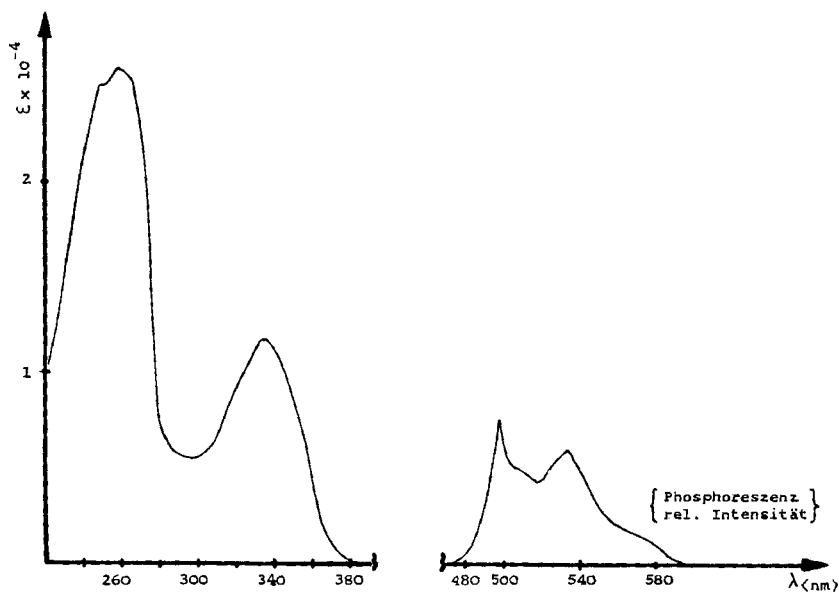


Fig. 1. Absorption (Äthanol) und Phosphoreszenz von I (EPA, 77°K)

aus Absorption und Emission berechneten 0-0-Übergänge liegen für S_1 (I) bei 79,1 kcal/mol und für T_1 (I) bei 58,9 kcal/mol³⁾.

³⁾ Die Lage der 0-0-Übergänge und die dazugehörigen Wellenlängen wurden bei 20% der maximalen Dichte des ersten Absorptions- resp. Emissionsmaximums festgelegt.

Die Quantenausbeute der Triplettbildung (Φ_{isc}) in benzolischer Lösung wurde durch die sensibilisierte Cyclodimerisation von 1,3-Cyclohexadien nach der Methode von Turro bestimmt [13] und beträgt $0,62 \pm 5\%$.

Photochemie in Alkoholen. Die Bestrahlung von I in Methanol, Äthanol und Isopropylalkohol unter anaeroben Bedingungen führt zu einer neuen Verbindung mit einem Absorptionsmaximum bei 393 nm. Die Reaktion verläuft streng isosbestisch,

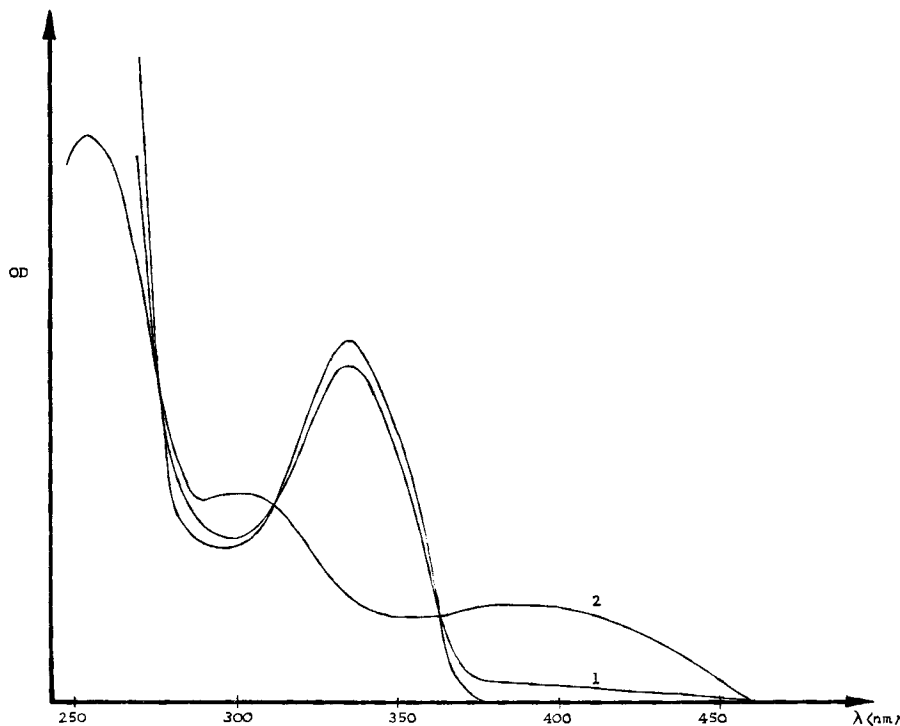
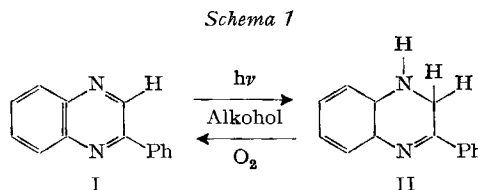


Fig. 2. UV-/VIS.-Spektren nach verschieden langer Bestrahlung von I in Alkoholen

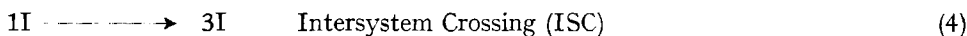
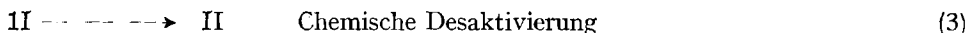
wobei die Schnittpunkte bei 362 nm, 309 nm und 275 nm liegen (Fig. 2). Da 3-Phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (II) und 2-Phenylchinoxalin (I) an diesen Stellen die gleichen ϵ -Werte aufweisen und der langwellige Verlauf des Spektrums identisch mit demjenigen der Dihydroform ist, darf die Bildung von II aus I* als sicher angenommen werden (Schema 1)⁴⁾. Zudem erhält man durch Zugabe von Sauerstoff den ursprüng-



⁴⁾ Präparative Bestrahlung und oxydative Aufarbeitung ergaben im NMR.-Spektrum des Rohproduktes keinerlei Hinweis auf Photoadditionsprodukte.

lichen spektralen Verlauf zurück. Dieser Zyklus ist jedoch nur beschränkt wiederholbar.

Die Quantenausbeuten der Bildung von II (Tab. 1) waren klein und durch Zusätze eines Triplettlöschers (*trans*-Stilben, $E_T = 50$ kcal/mol [14]) nicht beeinflussbar. Dass *trans*-Stilben als effektiver Triplettlöcher funktioniert, wurde durch die zur Wasserstoffabstraktion parallel ablaufende *cis-trans*-Isomerisierung des Stilbens nachgewiesen. Insbesondere wurde in Benzol und Äthanol der gleiche photostationäre Zustand erreicht, der durch die Untersuchungen von *Herkstroeter & Hammond* [15] voraussagbar für einen Triplettensensibilisator mit 59 kcal/mol wurde (26% *cis*-, 74% *trans*-Stilben). Die Tatsache, dass die neben der Photoreduktion ablaufende Energietransfer-Reaktion die Quantenausbeute der Reaktion nicht beeinflusst, zeigt eindeutig, dass erstere ausschliesslich über ein angeregtes Singulett von I verläuft. Die folgenden Schritte (Gl. 1–6) tragen diesem Befund Rechnung und beschreiben die chemische und physikalische Desaktivierung des angeregten 2-Phenylchinoxalins



(I) in den gewählten Alkoholen. Die signifikanten Vorgänge im Reaktionsablauf des angeregten I in Gegenwart von Alkoholen werden durch die Gleichungen 3 und 6 beschrieben, wobei erstere die Singulettreaktivität und letztere die Triplettinaktivität berücksichtigt.

Die relativen Bildungsgeschwindigkeiten k_{rel} von II wurden durch das Produkt der Quantenausbeute Φ_{II} und einem die Lösungsmittelviskosität berücksichtigenden Faktor bestimmt (Tab. 1). Die Reihenfolge ergibt sich zu $k_{rel}^{Iso} > k_{rel}^{Äthanol} > k_{rel}^{Methanol}$ und ist typisch für eine durch Licht induzierte Radikalreaktion.

Tabelle 1. Φ_{II} und k_{rel} als Funktion der Viskosität

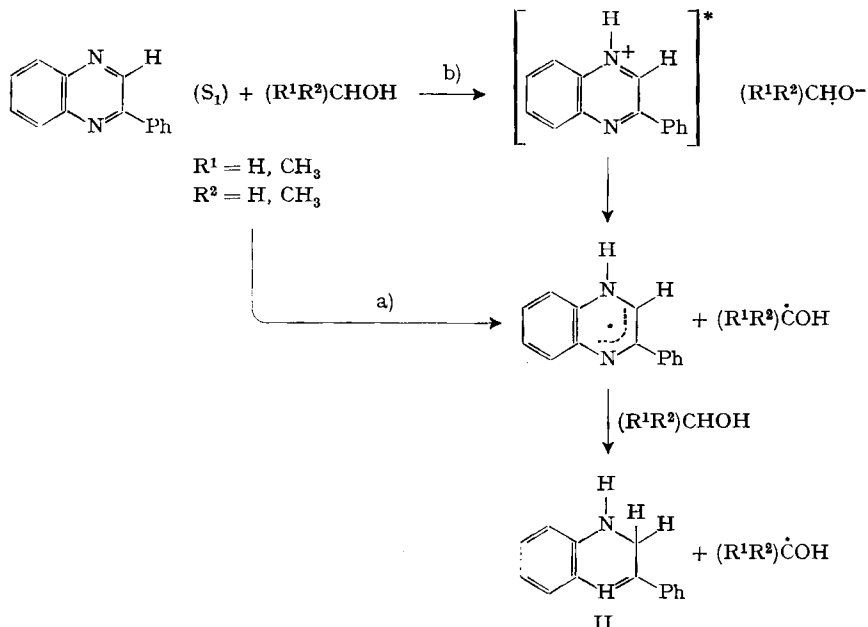
Lösungsmittel	Viskosität in cP bei 20° [16]	Φ_{II}	k_{rel}
Isopropylalkohol	2,37	$6,22 \times 10^{-3}$	1,0 ^{a)}
Äthanol	1,19	$8,8 \times 10^{-3}$	0,7
Methanol	0,59	$5,08 \times 10^{-3}$	0,2

^{a)} Normiert auf $\Phi_{II} \times$ Viskosität von Isopropylalkohol = 1

Zwei Bildungsmechanismen, die beide über radikalische Zwischenstufen verlaufen, lassen sich diskutieren (Schema 2).

Sowohl die Wasserstoffabstraktion des angeregten 2-Phenylchinoxalins (Weg a) als auch die Protonierung unter Ausbildung eines Exciplexes (Weg b) und anschliessendem Elektronentransfer führen zu einer radikalischen semichinonartigen Zwi-

Schema 2. Bildungsmechanismus von II in Alkoholen



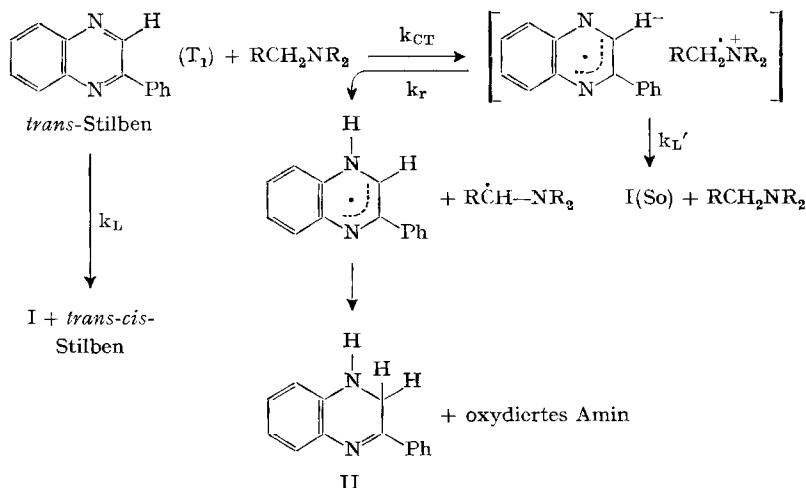
schenstufe⁵⁾. Weg b muss in protischen Lösungsmitteln besonders in Betracht gezogen werden, da bei Azoverbindungen im angeregten Zustand enorme pKa*-Unterschiede gegenüber dem pKa des Grundzustandes auftreten [18]. Die Berechnung von pKa* wurde unter Berücksichtigung der spektralen Verschiebung zwischen neutraler und protonierter Form von I ($\Delta\nu$ 3000 cm⁻¹) in konz. H₂SO₄/Äthanol und dem darin bestimmten pKa-Wert der monoprotonierten Form von I (pKa ~ -0,1) mit Hilfe eines Förster-Zyklus durchgeführt [19]. Der berechnete Wert für pKa* von ~6,2 weist auf die Bedeutung des vorgeschlagenen Weges b im Reaktionsablauf von I (S₁) in Alkoholen hin.

Photoreduktion mit Aminen. In Gegenwart der Amine Triäthylamin (TAA), Di-*n*-butylamin (DNBA) und *n*-Butylamin (NBA) erfolgt die photochemische Bildung von II unter anaeroben Bedingungen ausserordentlich schnell. Die Bildungsgeschwindigkeiten sind von der Wahl der Amine abhängig und ergeben die Reihenfolge in TAA > DNBA > NBA. Ebenfalls ist ein grosser Einfluss durch die Wahl der Polarität der Lösungsmittel feststellbar, wobei die Bildung von II in Gegenwart der Amine im polaren Lösungsmittel Acetonitril wesentlich schneller als im unpolaren Lösungsmittel Benzol erfolgt. Die Zugabe von *trans*-Stilben verringert in beiden Lösungsmitteln die Geschwindigkeit der Bildung von II. Dieser qualitative Befund weist auf einen Charge-Transfer zwischen angeregtem I (T₁) und den Aminen hin und erlaubt es, das folgende Reaktionsschema (Schema 3) zu postulieren⁶⁾. Daraus geht hervor, dass in Abwesenheit eines Triplettlöschers die Quantenausbeute des Gesamtprozesses einerseits von der Grösse des Intersystemcrossings Φ_{isc} und andererseits von der

⁵⁾ Vgl. dazu [4a] [9b] [17].

⁶⁾ Vgl. dazu [7] [20].

Schema 3. Bildungsmechanismus von II in Gegenwart von Aminen und physikalischen Löschern



relativen Grösse des Verhältnisses $k_r/k_{L'}$ bestimmt wird, wobei $k_{L'}$ den Anteil der Ladungszerstörung durch Elektronen-Rücktransfer berücksichtigt, der zu einer physikalischen Löschung von I (T_1) führt. Dieser Vorgang ist somit ein der Fluoreszenzlöschung von Aromaten mit Aminen ähnlicher Mechanismus [21]. Φ_{II} in Abhängigkeit von Amin- und *trans*-Stilben-Konzentration und in Anlehnung an Schema 3 führt zu dem in Gl. 7 gegebenen Ausdruck.

$$\frac{1}{\Phi_{\text{II}}} = \frac{1}{\Phi_{\text{isc}} \times p} + \frac{k_d}{\Phi_{\text{isc}} \times k_{\text{CT}}[\text{Am}] \times p} + \frac{k_L[\text{L}]}{\Phi_{\text{isc}} \times k_{\text{CT}}[\text{Am}] \times p} \quad (7)$$

Es bedeuten:

Φ_{II} = Quantenausbeute der Bildung von II

Φ_{isc} = Quantenausbeute des Intersystem crossings

k_d = Geschwindigkeitskonstante der physikalischen Desaktivierung von I (T_1) zu I (S_0)

k_{CT} = Geschwindigkeitskonstante der totalen Reaktion von I (T_1) mit Amin oder der Bildung des Charge-Transfers

k_L = Geschwindigkeitskonstante der Triplettlöschung von I (T_1) durch L (*trans*-Stilben)

p = Fraktion der Reaktion von I (T_1) zu II.

Berücksichtigt Löschung von I (T_1) durch reversiblen Elektronentransfer ($k_{L'}$). p beträgt maximal 1.

[L] = Konzentration des Triplettlöschers (*trans*-Stilben)

[Am] = Konzentration desamins

Φ_{II} wurde nun einerseits in Abhängigkeit der Aminkonzentration und andererseits in Abhängigkeit der *trans*-Stilben-Konzentration bei konstanter Aminkonzentration bestimmt. Dabei reduziert sich Gl. 7 in je einen einfachen Teil, der Φ_{II} als Funktion der Aminkonzentration (Gl. 8) und als Funktion der variablen Löscherkonzentration bei konstanter Aminkonzentration (Gl. 9) beschreibt. Beide Teile

$$\frac{1}{\Phi_{\text{II}}} = \frac{1}{\Phi_{\text{isc}} \times p} + \frac{k_d}{\Phi_{\text{isc}} \times k_{\text{CT}}[\text{Am}] \times p} \quad (8)$$

$$\frac{1}{\Phi_{II}} = \frac{1}{\Phi_{isc} \times p} + \frac{k_L[L]}{\Phi_{isc} \times k_{CT}[Am] \times p} \quad (9)$$

lassen sich nach bekannter Art graphisch auswerten [22], und aus der Steigung der Kurve ergeben sich die Verhältnisse von k_d/k_{CT} und k_L/k_{CT} , da $\Phi_{isc} \times p$ aufgrund der Achsenabschnitte ermittelt werden kann. Typische Beispiele mit TAA und *trans*-Stilben in den beiden Lösungsmitteln sind in Fig. 3-6 dargestellt.

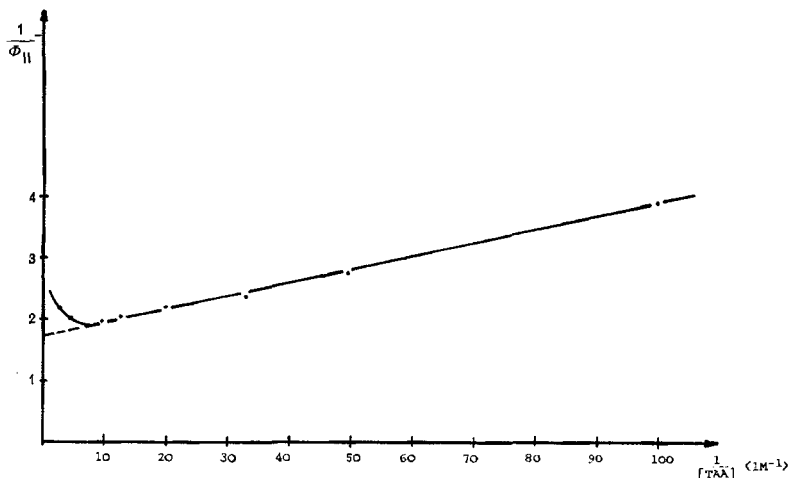


Fig. 3. Φ_{II} als Funktion von $[TAA]$ in Benzol

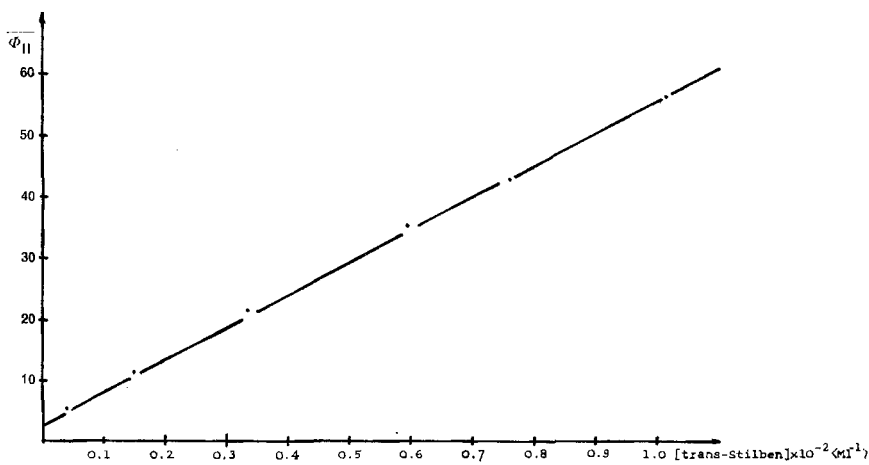
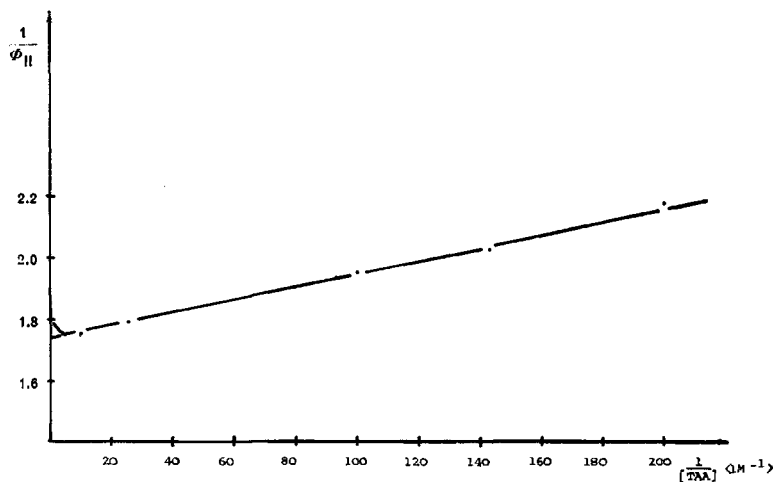
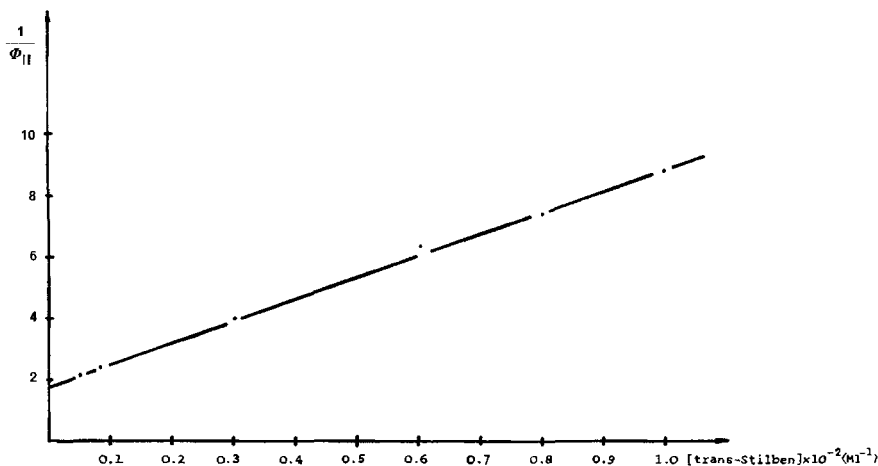


Fig. 4. Φ_{II} als Funktion von $[trans\text{-Stilben}]$; $0,1M$ TAA in Benzol

In Tabelle 2 sind die mit verschiedenen Aminen in Benzol und Acetonitril erhaltenen Werte und den unter Annahme des diffusionskontrollierten Energietransfers k_L von I (T_1) auf *trans*-Stilben berechneten relevanten Reaktionsparametern k_{CT} und k_d zusammengestellt.

Fig. 5. Φ_{II} als Funktion von $[TAA]$ in AcetonitrilFig. 6. Φ_{II} als Funktion von $[trans-Stilben]$; $0,1M$ TAA in Acetonitril

Der Kurvenverlauf mit variabler TAA-Konzentration (Fig. 3 und 5) bleibt über einen weiten Bereich linear. Erst bei hoher Konzentration ($> 0,2 M$) beginnt die Quantenausbeute drastisch abzufallen, was zu einem nichtlinearen Verlauf der Stern-Volmer-Kurven führt. Bei konstanter Amin- und variabler *trans*-Stilbenkonzentration bleibt der Verlauf jedoch bei allen Aminen gerade. Die Linearität der Kurven in einem grossen Konzentrationsbereich von Amin und *trans*-Stilben ist der direkte Beweis für die Anwesenheit eines einzigen angeregten Zustandes, der für die Photo-reduktion von I in Gegenwart der untersuchten Amine verantwortlich ist⁷⁾. Dass es

⁷⁾ Lineare Stern-Volmer-Darstellungen, trotz Anwesenheit von mehr als einem photoreaktiven Zustand wurden kürzlich diskutiert [26]. Dieser Spezialfall ist jedoch aufgrund der wellenlängenunabhängigen Werte für Φ_{II} auszuschliessen.

Tabelle 2. k_d/k_{CT} , k_L/k_{CT} , k_{CT} und k_d als Funktion des Lösungsmittels und desamins

Amin	Lösungsmittel	$\frac{k_d}{k_{CT}}$ [mol l ⁻¹]	$\frac{k_L}{k_{CT}}$	k_{CT} [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	k_d [s ⁻¹]
TAA	Benzol	$1,39 \times 10^{-2}$	333	9×10^6	$1,3 \times 10^6$
	Acetonitril	$1,48 \times 10^{-3}$	45 ^{e)}	$1,17 \times 10^8$	$1,7 \times 10^6$
DNBA	Benzol	$7,9 \times 10^{-2}$	1550	$1,9 \times 10^6$	$1,5 \times 10^6$ b)
	Acetonitril	$1,7 \times 10^{-2}$ b)	614 ^{e)}	$8,6 \times 10^6$	
NBA	Benzol	$4,6 \times 10^{-1}$	9300	$3,2 \times 10^5$	$1,5 \times 10^6$ b)
	Acetonitril	$6,5 \times 10^{-2}$ b)	2294 ^{e)}	$2,3 \times 10^6$	

- a) $k_L^{\text{Benzol}} = 3 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [23]
 $k_L^{\text{Acetonitril}} = 5.3 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert wurde aufgrund des Viskositätsunterschiedes von Benzol und Acetonitril und der Beziehung $k_L \sim 1/\eta$ (Viskosität) abgeschätzt. («Debye-Typ» des Energietransfers [24]).
- b) Die berechnete Annahme, dass k_d weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel ist [25], erlaubt die direkte Berechnung von k_d/k_{CT} bei DNBA und NBA, wobei als k_d das Mittel der mit TAA experimentell gefundenen Werte für k_d eingesetzt wurde.
- c) [Am] = 0,1M.

sich dabei um den Triplettzustand von I handeln muss, zeigt die aus den kinetischen Daten berechnete relativ lange Lebensdauer, $\tau = 7 \times 10^{-6} \text{ s}$ (Gl. 10), und

$$\tau = \frac{1}{k_d} \tag{10}$$

der lineare Verlauf der Stern-Volmer-Geraden mit dem Triplettlöcher *trans*-Stilben. Der drastische Abfall von Φ_{II} bei hohen TAA-Konzentrationen (nichtlinearer Teil der Kurven in Fig. 3 und 5) weist auf einen physikalischen Singulett-Löschvorgang durch reversiblen Elektronentransfer zwischen TAA und I (S_1) hin; ähnlich wie dies aus Untersuchungen von Weller [21] und Cohen [20] bekannt ist.

Die Zahlenwerte der Verhältnisse k_L/k_{CT} und k_d/k_{CT} sind direkt ein Mass für die Grösse von k_{CT} in Abhängigkeit des Lösungsmittels und desamins, sofern k_L und k_d innerhalb eines Lösungsmittel-Amingemisches konstant bleiben. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass diese von der Polarität des Lösungsmittels und vom Amin abhängen. Die kleinsten Werte wurden im polaren Medium Acetonitril in der Reihenfolge tert.-Amin (TAA) < sec.-Amin (DNBA) < prim.-Amin (NBA) und grössere im unpolaren Medium Benzol, jedoch in der gleichen Reihenfolge der Amine gemessen. Die Verhältnisse k_L/k_{CT} und k_d/k_{CT} und die daraus berechneten Werte für k_{CT} werden somit abhängig vom adiabatischen Ionisationspotential (IP.) der Amine, das die folgende Reihenfolge aufweist: IP. (TAA) < IP. (DNBA) < IP. (NBA) [27]. Dass diese Reihenfolge sowohl in unpolarem als auch polarem Medium erhalten bleibt, weist auf die Dominanz des CT-Mechanismus im Reaktionsablauf hin, wobei andere mögliche Mechanismen, wie z. B. α -H-Abstraktion vom Amin im Primärschritt, unbedeutend sind. Dass die kleinsten k_L/k_{CT} resp. k_d/k_{CT} -Werte in Acetonitril gemessen werden, ist eine direkte Konsequenz dieses Mechanismus, da das polare Medium eine bessere Stabilisierung des durch Elektronen-Transfer zustande gekommenen Ladungsträgers bewirkt. Bemerkenswert ist die Geschwindigkeitskonstante k_{CT} von TAA in Acetonitril, die bereits in die Nähe einer diffusionskontrollierten Reaktion kommt.

Schema 3 zeigt, dass neben der chemischen Löschung (k_r) auch physikalische Löschung (k'_l) des Ladungsträgers erfolgen könnte. Diese Möglichkeit wurde im kinetischen Ansatz nach *Stern-Volmer* (Gl. 6) durch die Einführung eines Faktors p berücksichtigt. Aus den Versuchen mit variabler TAA-Konzentration, die graphisch in Fig. 3 und 5 dargestellt sind, lässt sich p durch Extrapolation der Geraden zum Schnittpunkt mit der y-Achse ermitteln. Theoretisch entspricht dieser Punkt dem reziproken Wert der maximalen Quantenausbeute $\Phi_{II_{\max}}$ bei unendlich hoher Aminkonzentration. Beim Fehlen von Kettenreaktionen kann dieser den Wert der reziproken Quantenausbeute des für die Photoreaktion verantwortlichen angeregten Zustandes nicht überschreiten. Es zeigte sich, dass die extrapolierten Geraden in beiden Lösungsmitteln innerhalb des Fehlers ($\pm 5\%$) durch denselben Schnittpunkt verlaufen. Die ermittelten Werte für $\Phi_{II_{\max}}$ entsprechen dabei der Quantenausbeute Φ_{isc}^8). Diese Tatsache bedingt, dass in Benzol und Acetonitril nach erfolgtem Ladungstransfer vom Amin auf I (T_1) ausschliesslich chemische Desaktivierung unter Ausbildung des 3-Phenyl-1,2-dihydrochinoxalins (II) erfolgt und physikalische Löschung des Triplets von I durch Elektronen-Rücktransfer nicht signifikant in Erscheinung tritt. Somit darf in Gl. 6 und den daraus abgeleiteten Beziehungen, zumindest für TAA, $p = 1$ gesetzt werden.

Vorläufige Ergebnisse weisen darauf hin, dass die spezifische Singulett- und Triplettreaktivität charakteristisch für eine grosse Zahl substituierter Chinoxaline zu sein scheint und der in Schema 2 und 3 gegebene Reaktionsablauf typisch für diese Art Verbindungen ist.

Herrn *H. Dafflon* sei an dieser Stelle für die Durchführung vieler Experimente gedankt und Herrn Dr. *R. Hagen* für anregende Diskussionen.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien. 2-Phenylchinoxalin (I) und 3-Phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (II) wurden nach der Methode von *Figueras* [10] synthetisiert. Die reine Darstellung von II erfolgte unter Argonatmosphäre.

Die Amine TAA, DNBA und NBA wurden von *Fluka* (puriss.) bezogen und über CaH_2 vor Gebrauch destilliert.

trans-Stilben, Szintillationsgrad der Firma *Merck*, wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Benzol, Acetonitril, Isopropylalkohol, Äthanol und Methanol wurden mit Qualität «für UV.-Spektroskopie» von *Fluka* verwendet.

UV.-Spektren wurden auf einem *Cary 15* gemessen:

I:	$\lambda_{\max}^{\text{Äthanol}}$	334	(11 800);	259	(25 900)
	$\lambda_{\max}^{\text{Cyclohexan}}$	333	(11 962);	258	(28 313)
	$\lambda_{\max}^{\text{Benzol}}$	336	(11 835)		
II:	$\lambda_{\max}^{\text{Äthanol}}$	394	(4345);	258	(23 292)
		350 S	(6674)		
	$\lambda_{\max}^{\text{Benzol}}$	395	(4400)		

⁸⁾ Φ_{II} war unabhängig von der Konzentration von I ($5 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-3} M$). Somit können radikalische Folgereaktionen, wie sie z.B. bei der Photoreduktion von Ketonen auftreten [20a] und zu einer Amplifikation der Primärquanten führen, ausgeschlossen werden. Φ_{isc} kann aufgrund der Untersuchungen von *Hadley* [28] als lösungsmittelunabhängig angenommen werden.

Isosbestische Punkte	ϵ_I	ϵ_{II}
362 nm	3100	3060
309 nm	6200	6300
275 nm	13000	14000

Quantenausbeuten. Die Bildung von II wurde spektralphotometrisch bei 410 nm ($\epsilon = 3940$) auf einem Cary 15 verfolgt. Als Belichtungsquelle diente eine Osram-200-Watt-HBO-200-W/4-Höchstdrucklampe, ausgerüstet mit Reflektor und Kondensorlinse. Die Anregung von I erfolgte bei 366 nm (Balzers, Filtralex-R-UV-1430). Die Lösungen von I waren jeweils $8 \times 10^{-3}M$, was während der Bildung von II ($1-3 \times 10^{-5}M$) totale Lichtabsorption durch I gewährleistete. Die Lösungen wurden vor dem Belichten durch mehrere Gefrier-Pump-Tau-Zyklen bei 5×10^{-4} Torr von Sauerstoff befreit. Als Aktinometer diente Kaliumferrioxalat [29]. Bei sämtlichen Belichtungen mit *trans*-Stilben wurde zwischen 366-nm-Filter und Bestrahlungsgut eine Filterlösung mit *trans*-Stilben in Benzol (1 cm Schichtdicke, $10^{-2}M$) eingeschoben.

cis-trans-Stilben wurden mit einer 4%-Apiezonkolonne bei 190° Kolonnentemperatur gaschromatographisch bestimmt.

Φ_{isc} ist, wie bereits erwähnt wurde, nach der Methode von Turro [13] mit Benzophenon als Standard ermittelt worden. Die Trennung der drei durch triplettensensibilisierte Cyclodimerisierung von 1,3-Cyclohexadien (Fluka) gebildeten Isomeren erfolgte gaschromatographisch mit der gleichen Kolonne, jedoch bei 135° Kolonnentemperatur.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N. J. Turro, «Molecular Photochemistry», W. A. Benjamin, New York, N.Y., 1965.
- [2] J. A. Barltrop, Pure & Appl. Chemistry 33, 179 (1973).
- [3] a) A. Kellman, J. Chim. physique 63, 936 (1966) und darin zitierte Literatur; b) E. Vander-Donckt & G. Porter, J. chem. Physics 42, 2518 (1965); c) F. Wilkinson & J. T. Dubois, *ibid.* 48, 1869 (1968); d) A. Kira, S. Kato & M. Koizumi, Bull. chem. Soc. Jap. 39, 1221 (1966); e) A. Kira & M. Koizumi, *ibid.* 40, 2486 (1967); f) M. Koizumi, Y. Ikeda & H. Yamoshita, *ibid.* 41, 1056 (1968); g) D. G. Whitten & Y. J. Lee, J. Amer. chem. Soc. 93, 961 (1971).
- [4] a) D. N. Bailey, D. K. Roe & D. M. Hercules, J. Amer. chem. Soc. 90, 6291 (1968); b) G. A. Davis, J. D. Gresser & P. A. Carapellucci, *ibid.* 93, 2179 (1971).
- [5] F. R. Stermitz, C. C. Wei & C. M. O'Donnell, J. Amer. chem. Soc. 92, 2745 (1970).
- [6] G. S. Hammond & P. A. Leermakers, J. Amer. chem. Soc. 84, 207 (1962); J. Phys. chem. Soc. 66, 1148 (1962).
- [7] S. G. Cohen, A. Parola & G. H. Parsons Jr., Chem. Rev. 73, 141 (1973).
- [8] T. T. Chen, W. Dörscheln, H. Göth, M. Hesse & H. Schmid, Helv. 51, 1632 (1968).
- [9] a) A. Castellano, J. P. Cateau, A. Lablache-Combier, B. Planckaert & G. Allan, Tetrahedron 28, 3511 (1972); b) A. Castellano, J. P. Cateau & A. Lablache-Combier, Chem. Commun. 1972, 1207.
- [10] J. Figueras, J. org. Chemistry 31, 803 (1966).
- [11] M. Schellenberg, Helv. 53, 1151 (1970).
- [12] R. M. Hochstrasser & C. Marzacco, J. chem. Physics 49, 971 (1968).
- [13] N. J. Turro, Molecular Photochemistry, W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam, 1965, S. 212.
- [14] a) D. F. Evans, J. chem. Soc. 1957, 1351; b) R. H. Dych & D. S. McClure, J. chem. Physics 36, 2326 (1962).
- [15] W. G. Herkstroeter & G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 88, 4769 (1966) und darin zitierte Literatur.
- [16] Werte aus «Photochemistry», J. G. Calvert & J. N. Pitts, Jr. John Wiley & Sons, Inc. New York, London, Sydney, 1969, S. 627.
- [17] A. Lablache-Combier in «Elements Photochimie avancée», Ed. P. Courtot, Hermann, Paris, 1972, S. 289.
- [18] A. Weller, Pure Appl. Chemistry 16, 115 (1968).

- [19] a) *T. Förster*, *Z. Elektrochem.* **54**, 42 (1950); b) *A. Weller* in «Progress in Reaction Kinetics», Vol. 1, Pergamon Press, London, 1961, S. 187.
- [20] a) *S. G. Cohen, G. A. Davis & W. D. K. Clark*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 869 (1972) und darin zitierte Literatur; b) *R. S. Davidson, P. F. Lamberts & M. Santhanam*, *J. chem. Soc.* **1972**, 2351.
- [21] a) *H. Leonhardt & A. Weller*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **67**, 791 (1963); b) *D. Rehm & A. Weller*, *ibid.* **73**, 834 (1969).
- [22] a) *G. S. Hammond & P. A. Leermakers*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 207 (1962); b) [13] S. 94.
- [23] *G. Porter & F. Wilkinson*, *Proc. Roy. Soc. A* **254**, 1 (1961).
- [24] *P. Debye*, *Trans. Electrochem. Soc.* **82**, 205 (1942).
- [25] Siehe [16], Kapitel 4–9B und darin zitierte Literatur.
- [26] a) *J. C. Dalton & N. J. Turro*, *Mol. Photochemistry* **2**, 133 (1970); b) *P. J. Wagner*, *ibid.* **3**, 23 (1971).
- [27] *M. I. Al-Joboury & D. W. Turner*, *J. chem. Soc.* **1964**, 4434.
- [28] *S. G. Hadley*, *J. phys. Chemistry* **75**, 2083 (1971).
- [29] *C. G. Hatchard & C. A. Parker*, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, **235**, 518 (1956).

236. Synthese von 3-Oxacholestanen

von **Rudolf Sandmeier** und **Christoph Tamm**

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(25. VI. 73)

Summary. Successive treatment of 5 α -cholestan-3-one (**1**) with O₂ under basic conditions and then NaBH₄ led to 5 α -3-oxa-cholestan-2-one (**5**). Analogous reactions with 5 β -cholestan-3-one (**6**) yielded 5 α -4-oxa-cholestan-3-one (**7**) and 5 ξ -3-oxa-cholestan-4-one (**8**). 4-Cholesten-2-one (**10**), which was prepared starting from 4-cholesten-3-one, was isomerized by methanolic KOH to give a mixture of 5 α -cholest-3-en-2-one (**11**) and 5 β -cholest-3-en-2-one (**12**). 5 β -Cholestane-2,3-dione (**17**) was synthesized from 4 β -bromo-5 β -cholestan-3-one (**13**). Ozonolysis of the dione **17** and subsequent NaBH₄ reduction of the oxidation product gave both 5 β -2-oxa-cholestan-3-one (**18**) and 5 β -3-oxa-cholestan-2-one (**19**).

1. Einleitung. – Durch Einführung von Heteroatomen in das Grundgerüst ist es möglich geworden, Analoga von Steroidhormonen zu gewinnen, die interessante biologische Wirkungen aufweisen. Unerwünschte Kombinationen verschiedener Wirkungen lassen sich z. B. durch Ersatz von C(2), C(4), C(7) oder C(11) durch Sauerstoff voneinander trennen. So besitzt 17 α -Methyl-5 α -2-oxa-androstan-3-on die dreifache anabole Wirkung, aber nur ein Viertel der androgenen Aktivität von Testosteron [1]. 11-Oxaprogesteron zeigte etwa die 2,5fache ovulationshemmende Wirkung von Progesteron, aber im *McPhail-Clauberg*-Test nur etwa ein Sechstel bis ein Zehntel der progestativen Aktivität [2]. 6 α -Brom-17 β -hydroxy-17 α -methyl-5 α -4-oxa-androstan-3-on weist anti-androgene Eigenschaften auf [3], und ein ganz kürzlich beschriebenes 7-Oxaandrostan-Derivat besitzt keine anabole Wirksamkeit mehr, zeigt jedoch signifikante antigonadotrope Effekte [4]. Kaum bekannt sind indessen die biologischen Auswirkungen des Ersatzes von C(3) durch Sauerstoff, da bis heute nur wenige 3-Oxasteroide hergestellt worden sind; sie gehören alle der 5 α -Reihe an. *Pappo et al.* [5] bereiteten durch Autoxydation von 5 α -Androstan-3-on nach der Methode von *Hanna & Ourisson* [6] diverse 5 α -3-Oxa-androstane. 5 α -3-Oxa-cholestan-2-on (**5**)