

STRUKTURBEDINGTE VARIATIONEN DER QUANTENAUSBEUTEN VON ARYLAMIDEN UND ARYLESTERN IN DER PHOTO-FRIES-REAKTION

JOACHIM STUMPE, ACHIM MEHLHORN und KLAUS SCHWETLICK

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, 8027 Dresden (D.D.R.)

(Eingegangen am 27. Januar 1977)

Zusammenfassung

Die Quantenausbeuten der Photo-Fries-Reaktion von 13 verschiedenen N-Arylamiden, -urethanen, -harnstoffen und O-Arylestern werden UV-spektroskopisch unter Verwendung der Absorptionsbande des in der Reaktion gebildeten *ortho*-Umlagerungsproduktes bestimmt. Die Quantenausbeuten hängen ziemlich empfindlich von der Topologie der untersuchten Moleküle ab. Eine Kombination von OH- und COOR-Gruppen im aromatischen Ring senkt die Photoreaktivität beträchtlich, Ersatz der NH-Funktion durch eine NR-Gruppe erhöht die Geschwindigkeit des Photozerfalls.

Die auf die aufbrechende C—N- bzw. C—O-Bindung entfallenden Teile der Anregungsenergie der Moleküle, die durch halbempirische quantenchemische PPP-Berechnungen erhältlich sind, stehen in einer linearen Korrelation mit den Logarithmen der gemessenen Quantenausbeuten.

Summary

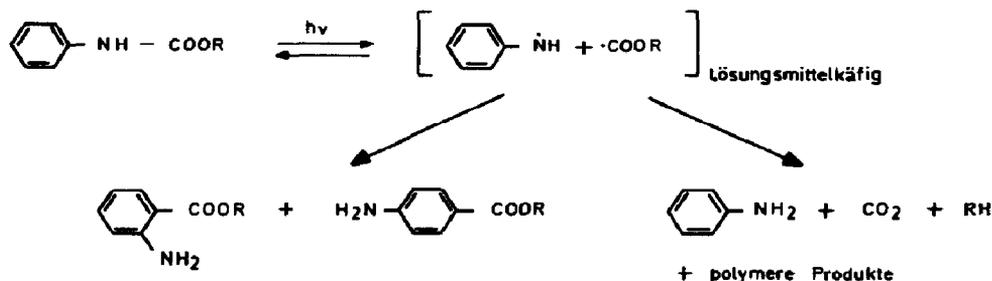
The quantum yields of the photo-Fries reactions of 13 different N-arylamides, N-arylurethanes, N-arylureas and O-arylesters have been estimated photometrically by using the absorption band of the *ortho* product formed in the reaction as an indicator. A rather sensitive dependence of the quantum yields on the topology of the molecules investigated has been found. A combination of OH and COOR groups in the aromatic ring inhibits the photoactivity of the molecule considerably; substitution of the NH function by an NR group enhances the rate of photodecomposition.

The energy contribution of the breaking C—N and C—O bonds to the total destabilization of the system, available from semiempirical quantum chemical PPP calculations, is in a fairly linear correlation to the quantum yields measured.

Einleitung

Aromatische Amide und Ester der Struktur (1) (Tabelle 1) unterliegen bei der Bestrahlung mit UV-Licht einer Photo-Fries-Umlagerung, die zu *ortho*- und *para*-Amino- bzw. Hydroxybenzoesäureestern (2) und (3) führt und von der Bildung von Anilinen (4) bzw. Phenolen, Polymeren und anderen Produkten begleitet wird [1].

Neuere Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Photo-Fries-Umlagerung führen zu dem Schluss, dass die Reaktion über den niedrigsten $\pi\pi^*$ -Singulettzustand verläuft und mit der Homolyse von (1) beginnt [2 - 14]. Die bevorzugte photochemische Primärreaktion besteht in einer homolytischen Spaltung der C—N bzw. C—O-Bindung, wobei zwei Radikale gebildet werden, die entweder zu den Umlagerungsprodukten rekombinieren oder unter H-Abstraktion mit dem Lösungsmittel reagieren [2 - 5, 8 - 10]. Die wichtigsten Reaktionsschritte der Photolyse der N-Arylurethane sind aus dem folgenden Schema ersichtlich:



Die Spaltung der C—OR-Bindung ist dabei ebenso wie das Aufbrechen der Bindung zwischen dem Phenylring und dem Stickstoffatom (bzw. allgemein dem Heteroatom) eine Nebenreaktion.

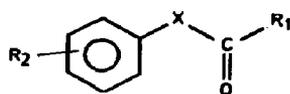
Bisher sind die Zusammenhänge zwischen der Photoreaktivität und der Struktur unterschiedlicher Verbindungen des Typs (1) quantitativ nur wenig systematisch untersucht worden. Von den angeführten Strukturen (1) blieben Quantenausbeutebestimmungen auf die Anilide (1a) [6, 7], (1b) [7] und (1f) [15], N-Phenylurethan (1h) [11, 16] und die Phenylester (1m) [5, 17] und (1n) [9, 18] beschränkt. Erste Arbeiten zur Abhängigkeit der Quantenausbeute der Reaktion von Substituenteneffekten liegen für Phenylbenzoate [18] und Phenyl-3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate [19] vor. In dieser Arbeit werden die Quantenausbeuten der Photo-Fries-Reaktion für 13 Amide, Ester, Urethane und Harnstoffe vom Typ (1) mitgeteilt und topologiebedingte Variationen auf der Grundlage eines Aufteilungsverfahrens der quantenchemisch berechneten Anregungsenergie [20] diskutiert.

Die Quantenausbeute der X—CO-Bindungsdissoziation hängt mit der Quantenausbeute der Photoprodukte nach Gl. (I) zusammen:

$$\phi_{\text{Diss}} = \phi_{\text{Rekom}} + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 \quad (\text{I})$$

Hierbei stehen die Indizes Rekom. für die Rekombination, wobei die im

TABELLE 1



Verbindung	X	R ¹	R ²
1a	NH	CH ₃	H
1b	NH	CH ₃	<i>p</i> -Cl
1c	NH	CH ₃	<i>p</i> -COOC ₂ H ₅ , <i>m</i> -OH
1d	ND	CH ₃	H
1e	NCH ₃	CH ₃	H
1f	NH	C ₆ H ₅	H
1g	NH	<i>o</i> -OH-C ₆ H ₄	H
1h	NH	OC ₂ H ₅	H
1i	NC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H
1j	ND	OC ₂ H ₅	H
1k	NH	NH ₂	H
1l	NH	NHC ₆ H ₅	H
1m	O	CH ₃	H
1n	O	C ₆ H ₅	H
1o	O	OC ₂ H ₅	H
1p	O	NHC ₂ H ₅	H

photochemischen Primärschritt entstandenen Radikale wieder das Ausgangsprodukt (1) ergeben, 2 für das *ortho*-Photo-Fries-Produkt, 3 für das *para*-Produkt, 4 für die Anilin- bzw. Phenolbildung und 5 für die Polymerbildung.

Empirisch wird gefunden [7, 15, 17], dass die Dissoziationsquantenausbeute ϕ_{Diss} in guter Näherung der Quantenausbeute des *ortho*-Umlagerungsproduktes ϕ_2 proportional ist, die daher als Mass für die Photoaktivität verwendet werden kann. Das in den beiden Reihen der Anilide (1a) bis (1l) bzw. Phenylester (1m) - (1p) weitgehend gleiche Verhältnis der durch Radikalrekombination entstehenden Produkte (1), (2) und (3) beruht darauf, dass das eine Spaltprodukt der Photolyse immer ein Anilino- bzw. Phenoxyradikal und das zweite immer ein substituiertes Carbonylradikal ist, deren Rekombination zu (1), (2) und (3), wie gezeigt wurde [7, 17], im Verhältnis der π -Elektronendichten an den Atomen des Anilino- bzw. Phenoxyradikals erfolgt. Aus diesem Grunde wird auch kein *meta*-Photo-Fries-Produkt beobachtet, und das Verhältnis der Quantenausbeuten für die Bildung der *ortho*- und *para*-Umlagerungsprodukte ϕ_2/ϕ_3 ist weitgehend unabhängig von der Natur des substituierten Carbonylradikals gleich $1,4 \pm 0,2$ bei den Anilino- (vgl. Lit. 7, 15 und 16) bzw. 1,1 bei den Phenoxyverbindungen (vgl. Lit. 9 und 17).

Nebenreaktionen, die durch Diffusion eines Radikals aus dem Lösungsmittelkäfig zu Anilin bzw. Phenol führen, sollten Quantenausbeuten haben, die bei gleichem Lösungsmittel ebenfalls in erster Näherung proportional zu

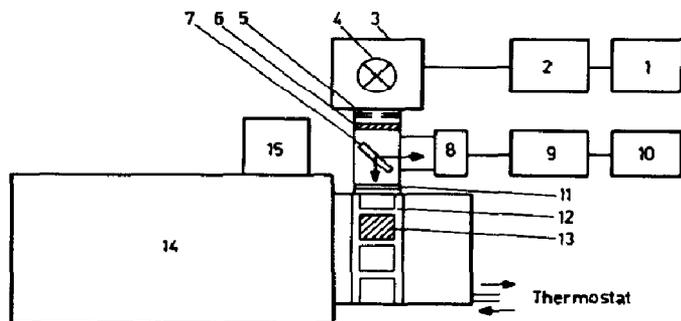


Abb. 1. Blockschema der benutzten Apparatur zur Bestimmung von Quantenausbeuten. 1, Netzregler; 2, Sparstelltrafo SST 250/10; 3, Lampenhaus; 4, Hg-Niederdruckbrenner NN 15/44 VK; 5, Blende; 6, Metallinterferenzfilter UV-KSIF 254; 7, Quarzplatte; 8, Photozelle Q Na V; 9, Impulszählgerät; 10, Spannungsregler Statron 220/2, 25 W; 11, Photoverschluss; 12, thermostatierte Küvettenhaltung mit Magnetrührung; 13, Quarzküvette; 14, UV-Spektrometer "Spektronom 201"; 15, Deuteriumlampe.

ϕ_2 sind, während die Quantenausbeuten für die Spaltung anderer Bindungen der Ausgangsverbindungen (1) wesentlich kleiner als $\phi_{D_{iss}}$ der X-C-Bindung sein sollten. Die Verwendung von ϕ_2 als Mass der Photoreaktivität enthält zweifelsohne eine Reihe von Näherungen; der dadurch verursachte Fehler ist aber weit geringer als die beobachteten Änderungen der Quantenausbeuten über mehrere Größenordnungen bei Variation der Struktur der untersuchten Verbindungen.

ϕ_2 lässt sich UV-spektroskopisch gut bestimmen, weil die Absorptionsbande des *ortho*-Photo-Fries-Produktes längerwellig als die der Ausgangsprodukte und anderer Reaktionsprodukte liegt und im allgemeinen nicht von diesen überlagert wird.

Experimentelles

Zur Bestimmung der Quantenausbeute der *ortho*-Fries-Produkte ϕ_2 diente die in Abb. 1 dargestellte Apparatur. Die Verbindungen (1) wurden in Cyclohexan-Lösung bei 20 °C mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner bestrahlt, wobei die Konzentration so gewählt wurde, dass vollständige Lichtabsorption vorlag ($c_1 = 10^{-4} - 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$), jedoch noch keine Assoziation der Ausgangsverbindungen eintrat, so dass die Quantenausbeute von der Konzentration der Verbindungen (1) unabhängig war.

Eine Magnetrührung gewährleistete die ständige Durchmischung des Küvetteninhaltes. Senkrecht zum Strahlengang des Quecksilberbrenners wurde mit dem UV-Spektralphotometer die Zunahme der Extinktion der Photoprodukte gemessen. Die Umsätze lagen in allen Fällen unter 5%, so dass unter Berücksichtigung der Extinktionskoeffizienten der Ausgangs- und Reaktionsprodukte ein Filtereffekt der entstandenen Verbindungen bei der Einstrahlungswellenlänge vernachlässigt werden kann. Als Sekundäraktino-

TABELLE 2

Verbindung (2)	λ_{\max} (nm)	log ϵ
2a	355	3,64
2b	365	3,48
2c	355	3,6
2d	355	3,64
2e	365	3,6
2f	380	3,78
2g	380	3,78
2h	332	3,69
2i	350	3,79
2j	332	3,78
2k	330	3,50
2l	335	3,73
2m	325	3,52
2n	337	3,75
2o	305	3,72
2p	300	3,59

meter diene die Photo-Fries-Reaktion des Acetanilids (1a), deren Quantenausbeute mit einem Eisenoxalat-Aktinometer bereits bestimmt worden ist [6, 16]. Die in Tabelle 2 angeführten Werte der Extinktionskoeffizienten der *ortho*-Photo-Fries-Produkte wurden für die Berechnung der Quantenausbeute ϕ_2 verwendet.

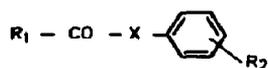
Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3 zeigt die mit vorstehendem Verfahren erhaltenen Quantenausbeuten der *o*-Fries-Produkte für die verschiedenen Amide und Ester. Die gravierenden Unterschiede in der photochemischen Reaktivität müssen, da die äusseren Reaktionsbedingungen konstant gehalten wurden, auf die Elektronenstruktur von (1) zurückgeführt werden. Augenfällig ist die sinkende Photostabilität der Arylamide, wenn man den Wasserstoff am N-Atom durch Deuterium oder Alkylgruppen ersetzt (vgl. (1a) mit (1d) bzw. (1e) und (1h) mit (1i) bzw. (1j)). Die NH-Bindung erweist sich, offenbar im Einklang mit den Hellerschen Regeln [21], als eine starke Energieakzeptorgruppierung, die Anregungsenergie strahlungslos beseitigen kann und so die gefährdete C—N-Bindung vor Zerstörung schützt.

Besonders stark sinken die Quantenausbeuten ab, wenn ähnliche "Desaktivierungszentren" im Phenylring vorhanden sind, wie das bei 1c bzw. 1g der Fall ist. Auch eine Verlängerung des konjugierten Systems führt zu verminderten Quantenausbeuten, wie etwa ein Vergleich von (1a), (1f), (1h), (1k) und (1l) zeigt. Die Neigung zur Photo-Fries-Reaktion ist bei Estern deutlich höher als bei Amidien. Die Gegenüberstellung von (1m),

TABELLE 3

Quantenausbeuten der 2-Bildung in Cyclohexan bei 20 °C und Destabilisierungsbeiträge der C—X-Bindungen zur Anregungsenergie von Arylamiden und Arylestern (1)



Verbindung	X	R ¹	R ²	$\phi_2 \times 10^2$		${}^1\Delta E_{C-X}$ (kcal mol ⁻¹)
				diese Arbeit	Literatur	
1a	NH	CH ₃	H	7	7 [6,7]	4,94
1b	NH	CH ₃	<i>p</i> -Cl	9	9,7 [7]	4,36
1c	NH	CH ₃	<i>p</i> -CO ₂ Et <i>m</i> -OH	0,05		0,06
1d	ND	CH ₃	H	9		
1e	NCH ₃	CH ₃	H	16		6,65
1f	NH	C ₆ H ₅	H	1,0	0,56 [15]	3,36
1g	NH	<i>o</i> -OH—C ₆ H ₄	H	0,23		2,40
1h	NH	OC ₂ H ₅	H	0,8		3,74
1i	NC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	2,4		7,33
1j	ND	OC ₂ H ₅	H	1,0		
1k	NH	NH ₂	H	2*		2,82
1l	NH	NHC ₆ H ₅	H	0,4*		1,67
1m	O	CH ₃	H	27	17 [17]	2,44
1n	O	C ₆ H ₅	H	17	30**[9]	1,70
1o	O	OC ₂ H ₅	H	2,8		1,38
1p	O	NHC ₂ H ₅	H	0,7		1,33

*In Methanol.

**In Diäthyläther.

(1n), (1o) und (1p) macht die photodesaktivierende Wirkung von konjugativen Gruppen auch hier deutlich.

Da die Photo-Fries-Reaktion mit der Homolyse von (1) beginnt, sollte man Anhaltspunkte über die Photoreaktivität verschiedener Verbindungen durch eine Stabilitätsabschätzung der entstehenden Radikale erhalten können, da die Wahrscheinlichkeit deren Bildung von ihrer Stabilität bestimmt werden dürfte. Wir fanden, dass für eine Grobabschätzung bereits eine EHT-Rechnung [22] genügt.

Tabelle 4 enthält die Gesamtenergien aller formal möglichen Radikalpaare und die zu ihrer Bildung durch Homolyse aufzuwendenden Dissoziationsenergien E_D . Obwohl die berechneten Gesamtenergien numerisch ohne Bedeutung sind, da Charakter und Qualität der benutzten quantenchemischen Methode keine theoretische Wiedergabe experimenteller Atomisierungsenergien ermöglicht, zeigt sich in Übereinstimmung mit früheren intuitiven Vorstellungen, dass jeweils die Abspaltung des Carbalkoxyradikals in (1a) bzw. des Acetylradikals in (1m) die günstigste Energiebilanz

TABELLE 4

EHT-Energien von Radikalpaaren

Verbindung	Radikalpaar	E_{total} (kcal mol ⁻¹)	$E_{\text{D}} = E_{\text{Verb.}} - E_{\text{Paar}}$ (kcal mol ⁻¹)
PhNHCOCH ₃		-21917	—
	PhNH· + ·COCH ₃	-21862	55
	PhNHCO· + ·CH ₃	-21823	94
	PhN̄COCH ₃ + H·	-21820	96
PhOCOCH ₃	Ph· + ·NHCOCH ₃	-21738	179
		-22415	—
	PhO· + ·COCH ₃	-22365	50
	PhOCO· + ·CH ₃	-22311	104
	Ph· + ·OCOCH ₃	-22306	109
	H· + ·C ₆ H ₄ OCOCH ₃	-22286	30

TABELLE 5

Bindungsenergien aus Inkrementen für den Grundzustand (in kcal mol⁻¹)

Acetanilid		N-Phenylurethan	
H—C ₆ H ₄ NHCOCH ₃	102	H—C ₆ H ₄ NHCOOC ₂ H ₅	102
Ph—NHCOCH ₃	87	Ph—NHCOOC ₂ H ₅	90
PhNHCO—CH ₃	77	PhNHCO—OC ₂ H ₅	85
PhNH—COCH ₃	68	PhNH—COOC ₂ H ₅	65
		PhNCOOC ₂ H ₅	80 - 85
		 H	

aufweist. Bemerkenswert ist, dass eine Primäraufspaltung der N—H-Bindung in (1a) als energetisch deutlich benachteiligt berechnet wird. Gleichlaufend mit den Radikalstabilitäten ergibt eine inkrementäre Abschätzung der Bindungsenergien in (1a) und (1h), dass die C—N-Bindung am schwächsten ist (vgl. Tabelle 5).

So gesehen sollte der auf die C—N- bzw. C—O-Bindung entfallende Teil der Anregungsenergie deren photochemische Aktivität bestimmen, wenn man von einem annähernd konstanten σ -Bindungsbeitrag für die einzelnen Moleküle ausgeht. In Tabelle 3 sind daher die mit einem kürzlich von uns beschriebenen Ansatz [20] berechneten Änderungen der C—N- bzw. C—O-Bindungsenergien bei der Anregung in den $S_1-\pi\pi^*$ -Zustand eingetragen. Vergleicht man mit den tabellierten Quantenausbeuten, so stellt man innerhalb bestimmter Verbindungsgruppen eine signifikant gleichsinnige Abstufung fest. Je schwächer die C—N-Bindung (C—O-Bindung) durch die Anregungsenergie "belastet" wird, d.h., je vollständiger sich diese Energie auf andere

Regionen des Moleküls verteilt, um so niedriger ist die Quantenausbeute der Photo-Fries-Reaktion.

So sieht man die ansteigende Quantenausbeute beim Vergleich (1a)–(1e) oder (1h)–(1i) nicht durch Verlust des Energieakzeptors NH verursacht, sondern zusätzlich auf einen elektronischen Effekt der Methylgruppe zurückgehen. Die sinkende Photoreaktivität bei verlängertem konjugiertem System ((1a)–(1f) oder (1k)–(1l)) wird ebenso wiedergegeben, wie der gravierende Einfluss von H-Brücken bildenden OH- bzw. COOR-Gruppen im Ring bei (1c) bzw. (1g). Dagegen führen Vergleiche zwischen Amiden, Urethanen und Harnstoffen nicht zu einer völlig korrekten Abstufung zwischen $\log \phi$ und ${}^1\Delta E_{C-N}$. Auch die Substituentenwirkung des Chlors in (1h) wird nicht richtig beschrieben. Die Situation bei den untersuchten Estern (1m)–(1p) ist dagegen qualitativ richtig.

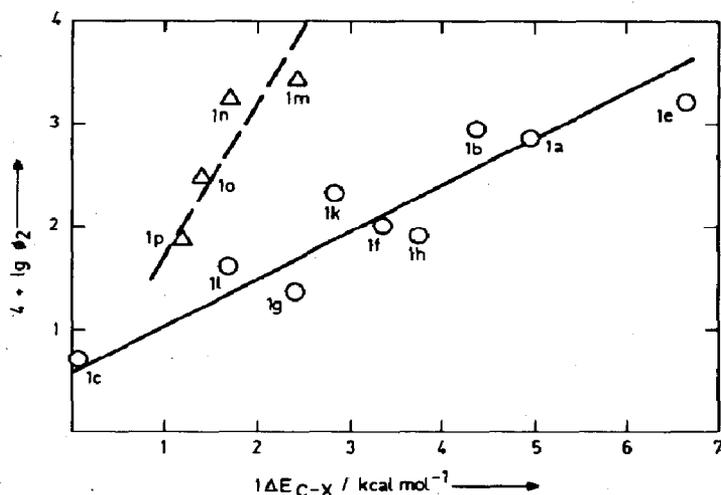


Abb. 2. Beziehung zwischen der Quantenausbeute ϕ_2 und dem destabilisierenden Anteil der C-X-Bindung an der Anregungsenergie. \circ Arylamide and Abkömmlinge; \triangle Arylester.

In Abb. 2 sind die Abhängigkeiten von ${}^1\Delta E_{C-N}$ bzw. ${}^1\Delta E_{C-O}$ von den Logarithmen der Quantenausbeuten dargestellt. Man sieht die Gesamt-tendenz gewahrt, und muss die Streuung der Punkte neben den Unvollkommenheiten des Modells auch auf die Vereinfachungen zurückführen, die der Verwendung von ϕ_2 als Mass für die Photostabilität von (1) zugrunde liegen.

Trotz der gemachten Einschränkungen erlaubt der vorgeschlagene Index ${}^1\Delta E_{\mu-\nu}$ eine Abschätzung der Photostabilität analoger Moleküle und kann als Hinweis dafür gewertet werden, dass der Verlauf einiger Photoreaktionen bereits im Franck-Condon-Zustand ablesbar wird.

Literatur

- 1 D. Bellus, *Adv. Photochem.*, 8 (1971) 109. Dort weiterführende Literatur.

- 2 W. Adam, J. A. de Sanabia und H. Fischer, *J. Org. Chem.*, **38** (1973) 2571.
- 3 W. Adam, *Chem. Commun.*, (1974) 289.
- 4 C. E. Kalmus und D. M. Hercules, *Tetrahedron Lett.*, (1972), 1575.
- 5 C. E. Kalmus und D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 449.
- 6 M. Shizuka und I. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41** (1968) 2343.
- 7 M. Shizuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42** (1969) 52, 57.
- 8 H. Shizuka und I. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42** (1969) 909.
- 9 J. W. Meyer und G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2187; **94** (1972) 2219.
- 10 K. Schwetlick, R. Noack und G. Schmieder, *Z. Chem.*, **12** (1972) 107.
- 11 R. Noack und K. Schwetlick, *Tetrahedron*, **30** (1974) 3799.
- 12 M. R. Sandner, E. Hedaya und D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 7249.
- 13 D. J. Trecker, R. S. Foote und C. L. Osborne, *Chem. Commun.*, (1968) 1034.
- 14 H. J. Hageman, *Tetrahedron*, **25** (1969) 6015.
- 15 D. J. Carlsson, L. H. Gan und D. M. Wiles, *Can. J. Chem.*, **53** (1975) 2337.
- 16 R. Noack und K. Schwetlick, *Z. Chem.*, **12** (1972) 143.
- 17 H. Shizuka, T. Morita, Y. Mori und I. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42** (1969) 1831.
- 18 P. Slama, D. Bellus und P. Hrdlovic, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **33** (1968) 3752.
- 19 G. M. Coppinger und E. R. Bell, *J. Phys. Chem.*, **70** (1966) 3479.
- 20 A. Mehlhorn und J. Stumpe, *Z. Chem.*, **16** (1976) 36.
- 21 A. Heller, *Mol. Photochem.*, **1** (1969) 257.
- 22 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 1397.