

DER EINFLUSS DER WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNG AUF DIE PHOTO-FRIES-UMLAGERUNG VON N-PHENYLURETHAN

R. NOACK und K. SCHWETLICK*

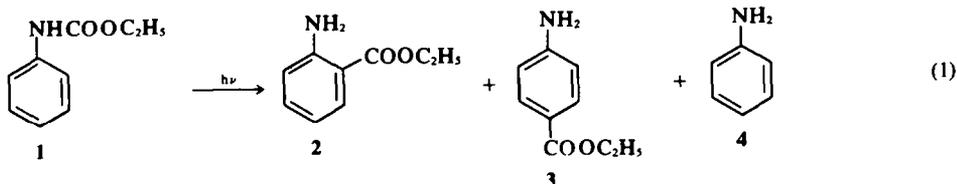
Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, 8027 Dresden, DDR

(Received in Germany 10 January 1974; received in the UK for publication 10 June 1974)

Abstract—The photo-Fries rearrangement of N-phenylurethane(1) has been studied under different conditions (irradiation time, concentration, quenchers, temperature, solvents). Quantum yields of the formation of ethyl-2-aminobenzoate(2) and ethyl - 4 - aminobenzoate(3) in cyclohexane are $8 \cdot 1 \times 10^{-3}$ and $5 \cdot 7 \times 10^{-3}$ resp. Quenching experiments prove the photoreaction to start from the $S_1(\pi\pi^*)$ -state of 1. In polar solvents and with higher concentrations of 1 the quantum yields decrease. This decrease has been found to depend linearly on the hydrogen bonding acceptor strength of the polar aprotic solvents with 1. The kinetics of the quenching action allow to estimate the association constants of electronically excited 1 with the hydrogen bond acceptors. The properties of excited states and the photostability of 1 with and without hydrogen bonding are discussed.

Die Photo - FRIES - Reaktion von N-Phenylurethan zu Äthyl - o - und - p - aminobenzoat wurde in letzter Zeit mehrfach in der Literatur vorgestellt.¹⁻⁵ Die Quantenausbeuten der Photoreaktion sind in starkem Masse vom Lösungsmittel abhängig.

Umkristallisieren der Handelsware aus Wasser zu einer genügenden Reinheit. N - Äthyl - N - phenylurethan war durch Acylierung von N - Athylanilin mit Chlorkohlensäureester in Gegenwart äquimolarer Mengen Triäthylamin zugänglich. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt durch fraktionierte Destillation



Erste Untersuchungen zur Natur des Lösungsmittelleffektes liessen vermuten, dass insbesondere die für Urethane typischen Wasserstoffbrückenassoziate mit sich selbst bzw. mit geeigneten Akzeptoren⁶ einen gewissen Einfluss auf die Quantenausbeuten der Photo - FRIES - Reaktion von N - Phenylurethan ausüben.⁷ Die vorliegende Arbeit versucht, das photochemische Verhalten von N - Phenylurethan in Wasserstoffbrückenassoziaten zu bestimmen und Aussagen über die photochemische Stabilität von assoziiertem N - Phenylurethan abzuleiten.

EXPERIMENTELLES

O - Alkyl - N - phenylurethane wurden aus Phenylisocyanat p.a. und den entsprechenden überschüssigen Alkoholen hergestellt und durch mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther oder Äthanol gereinigt (PhNHCOOR, R = C₂H₅, Fp. 51°C; R = (CH₃)₂CH, Fp. 88°C; R = (CH₃)₃C, Fp. 136°C, R = C₆H₅, Fp. 132°C). Beim Acetanilid führte

gereinigt (K_{p13} = 129.5°C). Als Lösungsmittel kamen p.a. Produkte zur Anwendung, die nach bekannten Verfahren getrocknet und falls erforderlich bis zur spektroskopischen Reinheit aufgearbeitet wurden.

Die spektroskopischen Messungen erfolgten an einem IR - Spektrometer vom Typ UR 10 (VEB Carl Zeiss Jena) und an einem UV - Spektrophotometer vom Typ UNICAM SP 800. Die Bestrahlungsapparatur zur Bestimmung der Quantenausbeuten bestand aus einem Quecksilberniederdruckbrenner NN 15/44 VK der Quarzlampengesellschaft Hanau und einer thermostatierten 1cm Quarzküvette zur Aufnahme der Proben (Magnet-rührung). Die Bestrahlungen wurden in gewissen Zeitintervallen unterbrochen und UV - Absorptionsspektren aufgenommen. Die photochemische FRIES - Umlagerung von Acetanilid zu o - Aminoacetophenon(5) in Cyclohexan ($\phi_s = 7 \cdot 0 \times 10^{-2}$, $\lambda_{max}^1 = 350 \text{ nm}$, $\epsilon = 4360$) diente als Sekundäraktinometer. Sämtliche Quantenausbeuten sind auf dieses System bezogen. Auf die Entfernung von Sauerstoff wurde in der Regel verzichtet, da die untersuchten photochemischen Reaktionen nicht von Sauerstoff beeinflusst werden.

RESULTATE

Wasserstoffbrückenassoziation von N-Phenylurethan.

N - Phenylurethan (1) besitzt in unpolaren Lösungsmitteln (CCl₄) eine relativ scharfe IR-Absorption der freien N - H - Schwingung bei 3447 cm⁻¹. Die Extinktion dieser Bande ist innerhalb Konzentrationen von 0.1-2.0 × 10² mol × l⁻¹ nahezu linear von der 1-Konzentration abhängig. Bei höheren 1-Konzentrationen findet man darüberhinaus die breite IR-Absorption der N - H - Schwingung von assoziierten 1-Molekülen (1_H), die nach niederen Wellenzahlen verschoben ist. Aus der linearen Abhängigkeit zwischen der Extinktion der freien N - H - Schwingung und der 1 - Konzentration kann der Anteil von nichtassoziiertem 1 (1_N) auch bei höheren 1 - Konzentrationen (1₀) bestimmt und zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten der Wasserstoffbrücken-assoziation benutzt werden (Gl. 2a und 2b).

Homoassoziation:

$$K_H = \frac{[1_H]}{[1_N]^n} = \frac{[1_0] - [1_N]}{[1_N]^n} \quad (2a)$$

Heteroassoziation:

$$K_H = \frac{[1_H]}{[1_N][A]^n} = \frac{[1_0] - [1_N]}{[1_N][A]^n} \quad (2b)$$

Auch in aprotischen polaren Lösungsmitteln ist neben der IR-Absorption der freien N - H -

Schwingung eine IR-Absorption der N - H - Schwingung von mit Lösungsmittelmolekülen assoziierten 1-Molekülen zu beobachten (Heteroassoziation). Die Maxima dieser Absorptionen sind um 148 cm⁻¹ (Tetrahydrofuran), 146 cm⁻¹ (Diäthyläther, Di - n - butyläther) und 84 cm⁻¹ (Acetonitril) gegenüber der IR-Absorption von 1_N nach niederen Wellenzahlen verschoben. Die nach Gl. (2b) bei Konzentrationen der obigen Lösungsmittel in CCl₄ von [A] = 0.5; 1.0 und 1.5 mol × l⁻¹ ([1₀] = 2 × 10⁻² mol × l⁻¹) bestimmten Assoziationskonstanten (n = 1) sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Assoziationskonstante K_H variiert mit der Akzeptorstärke der untersuchten Basen in einer Weise, wie sie auch mit anderen Donatoren gefunden wurde. Assoziationskonstanten von N-Phenylurethan mit Alkoholen können nicht IR-spektroskopisch, jedoch durch Analyse der UV-Absorptionsbanden in Cyclohexan/Alkohol - Gemischen ermittelt werden.¹⁰ Die Assoziationskonstante K_H folgt aus Gleichung (3), wobei E die Extinktion von 1 im Cyclohexan/Alkoholgemisch, E_N die Extinktion von 1 in Cyclohexan und E_H die Extinktion von 1 im entsprechenden Alkohol bedeutet. Graphische Auswertung der Beziehung E = f(E - E_N/[A]ⁿ) ergibt K_H für n = 1 (1:1-Assoziat) als reziproken Wert des Anstieges (Tabelle 3).

$$K_H = -\frac{(E - E_N)}{(E - E_H)} [A]^n \quad (3)$$

Tabelle 1. Homaassoziation von N-Phenylurethan (1) in CCl₄ bei 23°C

1/mol × l ⁻¹	assoziertes 1/%	K _H /l × mol ⁻¹ (n = 2)	K _H /l ² mol ⁻² (n = 3)
0.06	4.2	0.76	13.2
0.08	7.0	1.01	13.6
0.12	11.0	1.32	10.9
0.20	20.6	1.63	10.0
0.27	27.3	1.92	10.2
0.40	40.2	2.82	11.8

Tabelle 2. Heteroassoziationskonstanten von N-Phenylurethan mit aprotischen Akzeptoren in CCl₄

Base	T/°C	K _H /l × mol ⁻¹	Δ _R G _H ⁰ /kcal × mol ⁻¹	Δν _{N-H} (cm ⁻¹)
Di-n-butyläther	20	0.53 ^a	0.37	146
Diäthyläther	20	0.63	0.27	146
Acetonitril	20	0.88	0.08	84
Tetrahydrofuran	20	1.49	-0.23	148
Benzophenon ^b	26	1.3	-0.16	83
Pyridin ^b	26	2.5	-0.55	175

^a 0.46 l × mol⁻¹ bei 23°C

^b nach lit. 9, Δ_RH_H⁰ = -3.2 kcal × mol⁻¹ (Benzophenon), Δ_RH_H⁰ = -5.1 kcal × mol⁻¹ (Pyridin)

Tabelle 3. Heteroassoziationskonstanten von N - Phenylurethan mit Alkoholen in Cyclohexan bei 20°C

Alkohol	$K_H/l \times \text{mol}^{-1}$	$\Delta_R G_H^\circ / \text{kcal} \times \text{mol}^{-1}$
Methanol	2.0	-0.40
Äthanol	1.2	-0.10
Isopropanol	0.9	0.05
tert.-Butanol	0.8	0.13

Quantenausbeuten der Photo - Fries - Umlagerung von N - Phenylurethan

Die Bildung von Äthyl - o - aminobenzoat(2) aus N - Phenylurethan(1) bei der UV-Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ kann an Hand der UV - Absorptionsspektren verfolgt und als Mass für den Photoabbau von 1 gewertet werden (Abb. 1). Bei genügend hohen 1-Konzentrationen ($> 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$) bleiben die Quantenausbeuten (Φ_2) über längere Bestrahlungszeiten konstant (Abb. 2a) und zeigen bis zu 1-Konzentrationen von $10^{-2} \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$ auch keine Konzentrationsabhängigkeit. Bei höheren 1-Konzentrationen beobachtet man besonders in unpolaren Lösungsmitteln (Cyclohexan) eine Abnahme von Φ_2 , die mit einer zunehmenden Homoassoziation des 1 konform geht. Dabei nimmt Φ_2 stärker ab, als auf Grund des Assoziationsgrades zu erwarten ist (Abb. 3). Extrapolation auf einen Assoziationsgrad von $\alpha_H = 1.00$ ergibt eine Quantenausbeute Φ_2 für assoziiertes N-Phenylurethan von $(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$. In polaren Lösungsmitteln ist Φ_2 weitgehend von der 1-Konzentration unabhängig (Abb. 2b).

Der Einfluss der Temperatur auf die Quantenausbeuten der Photo-Fries-Umlagerung von 1 ist nur gering. Die Aktivierungsenergien liegen zwischen 0

und $4 \text{ kcal} \times \text{mol}^{-1}$, wobei die höheren Werte in polaren Lösungsmitteln erhalten werden (Tabelle 4, Abb. 2d). Triplettlöcher (Cyclohexadien-(1,3), $E_T = 54 \text{ kcal mol}^{-1}$, und Sauerstoff) verändern Φ_2 nicht.

Biacetyl hingegen, das sowohl photochemisch angeregte Triplets als auch Singulets löscht, unterdrückt die Photo-Fries-Reaktion von 1 wirksam (Abb. 2c). Die Stern - Volmer - Gleichung wird befolgt. Bei Annahme einer diffusionskontrollierten Löschreaktion erhält man für die Lebenszeit von angeregten 1-Molekülen einen Wert von $\approx 2 \times 10^{-9} \text{ s}$.¹¹

In polaren Lösungsmitteln liegt Φ_2 generell niedriger als in Cyclohexan, was in gewissem Masse durch die Polarität, aber besonders durch die Tendenz der Lösungsmittel zur Bildung von Assoziaten mit 1 hervorgerufen wird (Tabelle 5). Korrelationen zwischen den Quantenausbeuten und der Dielektrizitätskonstante (ϵ) zeigen, dass die Polarität zwar einen Einfluss auf Φ_2 besitzt, jedoch nur ein recht grobes Mass ist. Wesentlich besser korreliert Φ_2 mit der Akzeptorstärke der Lösungsmittel bei Wasserstoffbrückenbindung ($\Delta_R G_H^\circ$). Für schwache aprotische Akzeptoren wird eine nahezu lineare Abhängigkeit gefunden (Abb. 4).

Tabelle 4. Aktivierungsenergien der Photo - Fries - Umlagerung von N - Phenylurethan

Lösungsmittel	$E_A / \text{kcal} \times \text{mol}^{-1}$	
	2	3
n-Hexan	0.7	—
Methanol	1.4	1.6
Wasser	3.0	3.5

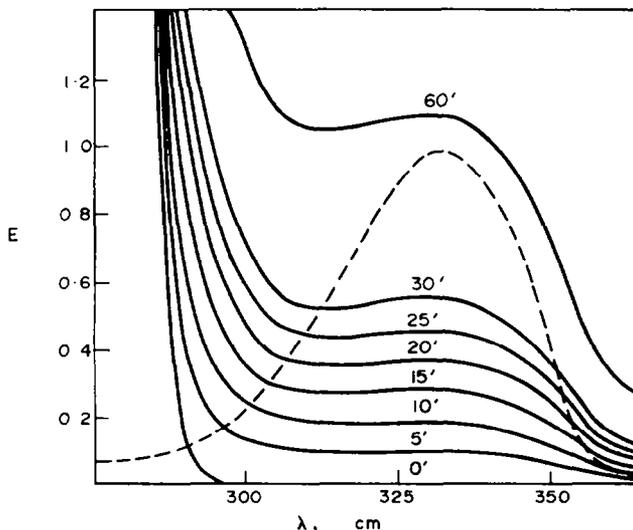


Abb. 1. Bildung von Äthyl-2-aminobenzoat(2) bei der UV-Bestrahlung von N-Phenylurethan($[1] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, ---- = UV-Absorptionsspektrum von 2 bei $[2] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$).

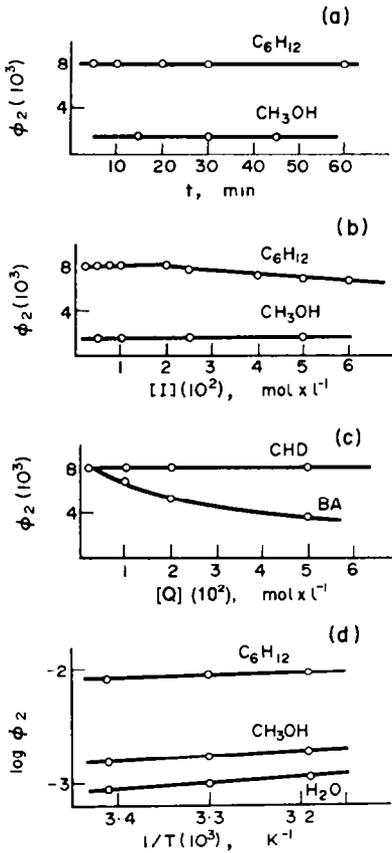


Abb 2. Quantenausbeuten der Bildung von Äthyl-2-aminobenzoat (2) aus N-Phenylurethan unter verschiedenen Bedingungen: ^ain Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit ($[I] = 5 \times 10^{-3}$ mol l^{-1} , $T = 20^\circ C$, Cyclohexan); ^bin Abhängigkeit von der I-Konzentration ($T = 20^\circ C$); ^cin Abhängigkeit von der Löscherkonzentration ($[I] = 5 \times 10^{-3}$ mol l^{-1} , $T = 20^\circ C$, Cyclohexan, CHD = Cyclohexadien-(1,3), BA = Biacetyl); ^din Abhängigkeit von der Temperatur ($[I] = 10^{-3}$ mol l^{-1} , $T = 20^\circ C, 30^\circ C, 40^\circ C$).

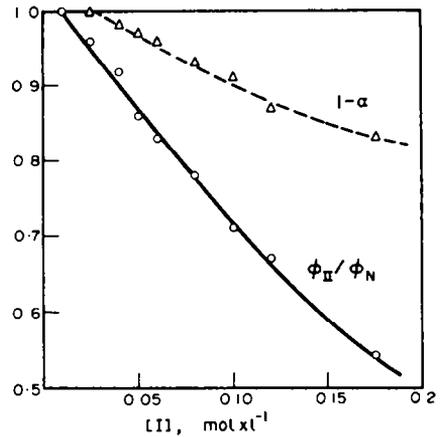


Abb 3. Löschung der Photo-Fries-Reaktion von N-Phenylurethan (I) durch Homoassoziation ($T = 20^\circ C$, Cyclohexan, $1-\alpha_H$ bei $23^\circ C$ in Tetrachlorkohlenstoff).

Protische Akzeptoren (z. B. Alkohole) erfüllen als bifunktionelle Verbindungen mit sowohl Akzeptor- wie auch Donoreigenschaften die obige Beziehung nicht.

Substituenten wirken in unterschiedlicher Weise auf die Photostabilität von 1 ein. Die Veränderung des O-Alkylrestes von 1 in der Reihe Äthyl, Isopropyl, Cyclophenyl und *tert.*-Butyl hat in Cyclohexan nur wenig Einfluss auf die Quantenausbeuten der entsprechenden 2-Bildung. In Methanol hingegen steigt Φ_2 bei voluminösen Alkylresten infolge der verminderten Assoziationstendenz⁶ an (Tabelle 6). Alkylierung der NH-Funktion von 1 führt zu tiefergehenden Veränderungen der elektronischen Struktur (siehe UV-Absorptionsdaten) und der photochemischen Stabilität. Die Quantenausbeuten für die Bildung von Äthyl-*o*-(N-äthylamino)-benzoat aus N-Äthyl-N-phenylurethan liegen in Cyclohexan bei 2.4×10^{-2} , in Äther bei 1.9×10^{-2} und in Methanol bei 1.0×10^{-2} , das heisst, um das drei- bis sechsfache

Tabelle 5. Quantenausbeuten der Bildung von Photo-Fries-Produkten aus N-Phenylurethan(1) in verschiedenen Lösungsmitteln bei $20^\circ C$ ($[I] = 5 \times 10^{-3}$ mol l^{-1})

Lösungsmittel	$10^3 \times \Phi_2$	Φ_2/Φ_3	ϵ	$K_H/l \times mol^{-1}$
Cyclohexan	8.1	1.41	2.0	—
Di-n-butyläther	4.2	—	3.0	0.53
Diäthyläther	4.0 ^a	1.42	4.2	0.63
Acetonitril	3.4	—	37.5	0.88
Tetrahydrofuran	2.4	—	7.4	1.49
<i>tert.</i> -Butanol	1.8 ^a	—	12	0.8
Isopropanol	1.4	—	19	0.9
Äthanol	1.5	—	24	1.2
Methanol	1.6	1.50	33	2.0
Wasser ^b	0.8	1.83	78	—

^aIn *tert.*-Butanol/Cyclohexan 95:5, ^b $[I] = 10^{-3}$ mol \times l^{-1}

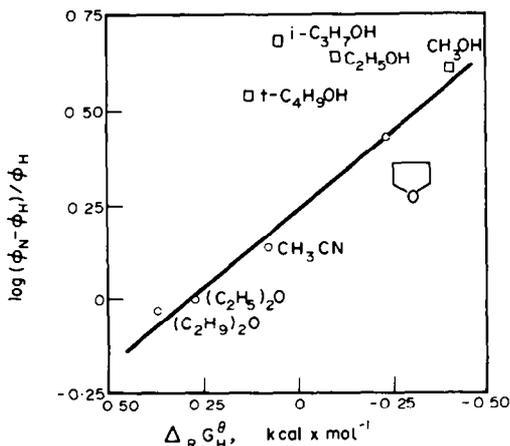


Abb 4. Abhängigkeit der relativen Quantenausbeuten der Bildung von Athyl-2-aminobenzoat ($\Phi_{rel} = (\Phi_N - \Phi_H)/\Phi_H$) von der freien Standardenthalpie der Wasserstoffbrückenbindung zwischen N-Phenylurethan und Akzeptoren.

Tabelle 6. Quantenausbeuten der 2-Bildung aus O - Alkyl - N - phenylurethanen bei 20°C ($[I] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$)

PhNHCOOR	$10^3 \Phi_2$	
R =	in Methanol	in Cyclohexan
Äthyl	1.6	8.1
Isopropyl	1.8	8.2
Cyclopentyl	2.2	8.1
tert.-Butyl	2.9	7.7

höher als beim unsubstituierten 1. Wegen der fehlenden NH-Funktion ist der Lösungsmittelleffekt vermindert.

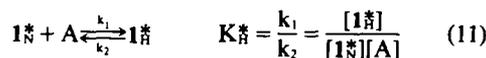
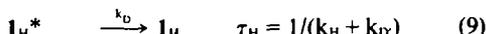
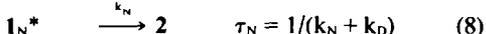
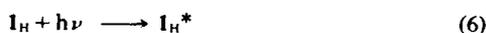
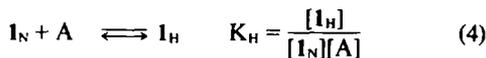
Löschung der Photo - Fries - Reaktion von N - Phenylurethan durch Wasserstoffbrückenbindung.

Die Kinetik der Löschung der Photo - Fries - Reaktion von 1 durch polare Lösungsmittel wurde in Gemischen von Cyclohexan und polaren Lösungsmitteln untersucht (Abb. 5). Die Gleichungen (4) bis (11) beschreiben die Reaktionsmöglichkeiten von 1 in diesen Systemen. Dabei ist die Möglichkeit eingeschlossen, dass angeregtes 1(1*) während seiner Lebenszeit durch Reaktion mit Akzeptormolekülen seinen Assoziationsgrad (α_H) verändern kann (Gl. 11).

†Liegen im angeregten Zustand starke Wasserstoffbrücken vor ($k_1 \gg k_2$), reduziert sich Gleichung (12) zu:

$$(\Phi_N/\Phi_N - 1)/[A] = K_H + \tau_N k_1 + \tau_N k_1 K_H [A]$$

In dieser Form wird eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Bildung von Wasserstoffbrücken mit angeregten Molekülen möglich.¹²



Unter Anwendung des Stationaritätsprinzips lässt sich aus (4) bis (11) leicht ein Zusammenhang zwischen den Quantenausbeuten und der Akzeptorkonzentration ableiten:

$$\frac{\Phi_N}{\Phi_N} = 1 + \frac{K_H + \tau_N k_1 (1 + K_H [A])}{1 + \tau_N k_2 (1 + K_H [A])} [A] \quad (12)$$

Φ_N und Φ_N sind die Quantenausbeuten der 2-Bildung aus I_N^* in Abwesenheit bzw. in Gegenwart von Akzeptoren. Φ_H ist die Quantenausbeute der 2-Bildung im Akzeptorlösungsmittel. Ein Zusammenhang zwischen Φ_N und Φ_N und den experimentiellen Grössen wird durch Gleichung (13) wiedergegeben.

$$\frac{\Phi_N}{\Phi_N} = \frac{(\Phi_N - \Phi_H)}{(\Phi_2 - \Phi_H)} \quad (13)$$

Gleichung (12) kann unter bestimmten Voraussetzungen in einfachere Formen überführt werden:†
(a) $k_1, k_2 \ll 1/\tau_N, 1/\tau_H$: In diesem Falle findet keine Veränderung des Assoziationsgrades im angeregtem Zustand statt. Es gilt Gleichung (14).

$$\frac{\Phi_N}{\Phi_N} = K_H [A] + 1 = \frac{1}{(1 - \alpha_H)} \quad (14)$$

Wie aus Abb. 5 hervorgeht, trifft diese Möglichkeit nicht zu ($\Phi_N/\Phi_N \neq 1/(1 - \alpha_H)$).

(b) $k_1, k_2 \gg 1/\tau_N, 1/\tau_H$: Hierbei wird eine rasche Gleichgewichtseinstellung zwischen I_N^* und I_N^* angenommen. Die photochemischen Desaktivierungsprozesse laufen nach der Gleichgewichtseinstellung ab. Bei einer Lebenszeit des photochemisch aktiven Zustandes von 2×10^{-9} s und bei einer Relaxationszeit für eine Wechselwirkung zwischen Substrat und Akzeptorlösungsmittel von kleiner 10^{-10} s ist das kinetisch wahrscheinlich. Gleichung (12) reduziert sich dann zu:

$$\frac{\Phi_N}{\Phi_N} = 1 + \frac{\tau_N}{\tau_H} K_N^* [A] \quad (15)$$

Zwischen Φ_N/Φ_N und der Akzeptorkonzentration werden bis zu $[A] \approx 0.2 \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$ für alle unter-

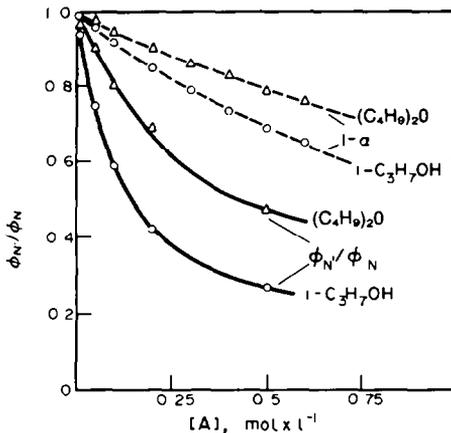


Abb 5. Löschung der Photo-Fries-Reaktion von N-Phenylurethan (1) durch Heteroassoziation mit Akzeptoren (A) ($T = 20^\circ\text{C}$, $[1] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, Cyclohexan).

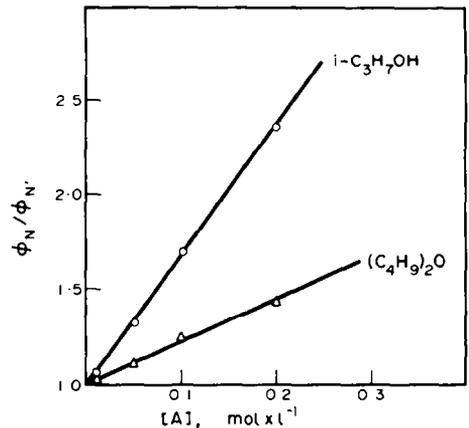


Abb 6. Abhängigkeit der relativen Quantenausbeuten der Bildung von Äthyl-2-aminobenzoat (2) aus nichtassoziiertem N-Phenylurethan (ϕ_N/ϕ_N^0) von der Akzeptorkonzentration ($T = 20^\circ\text{C}$, $[1] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, Cyclohexan).

suchten Akzeptoren lineare Abhängigkeiten mit den jeweiligen Anstiegen m gefunden. Abb. 6 zeigt dieses Verhalten am Beispiel von Di-*n*-butyläther und Isopropanol. Die Assoziationskonstanten K_{H} sind identisch mit den Anstiegen m , sofern sich die Lebenszeiten von 1^* in Cyclohexan (τ_N) und des Assoziates 1_{H}^* nicht wesentlich unterscheiden. Das Verhältnis $K_{\text{H}}/K_{\text{H}}$ (für $\tau_N \approx \tau_{\text{H}}$) liegt bei aprotischen Akzeptoren bei etwa 4 und bei Alkoholen in der Größenordnung von 7 (Tabelle 7). Die grössere Acidität des elektronisch angeregten 1 kommt damit gut zum Ausdruck.

Auf thermodynamischem Wege¹² lässt sich nach Gleichung (16) aus der Rotverschiebung im UV-Absorptionsspektrum von 1 bei Assoziation für das System 1-C₃H₇OH ein Verhältnis $K_{\text{H}}/K_{\text{H}}$ von 8 abschätzen ($\Delta\nu \approx 420 \text{ cm}^{-1}$).

$$\lg K_{\text{H}} = \lg K_{\text{H}} + (0.62/T)\Delta\nu(\text{cm}^{-1}) \quad (16)$$

DISKUSSION

Nach den vorliegenden Löschexperimenten an N-Phenylurethan¹¹ und Resultaten von anderen photo-Fries-aktiven Systemen^{2,8} ist wahrscheinlich, dass die Photo-Fries-Reaktion von N-Phenylurethan aus dem S₁($\pi\pi^*$)-Zustand erfolgt. Die Anregungsenergie des S₁($\pi\pi^*$)-Zustandes liegt

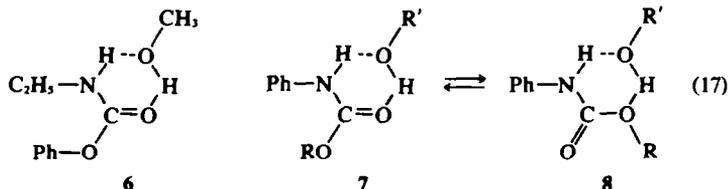
bei etwa 95–100 kcal \times mol⁻¹ (aus UV-Absorptionsdaten). Quantenchemische Berechnungen auf der Grundlage eines PPP-Verfahrens¹¹ ergeben bei geeigneter Parametrisierung Anregungsenergien von 100 kcal \times mol⁻¹ (S₁) und 117 kcal \times mol⁻¹ (S₂). Die berechneten Oszillatorstärken entsprechen den Intensitäten der UV-Absorptionen. Die Betrachtung der π -Elektronendichten im Grundzustand lässt erkennen, dass durch den Elektronenzug der Carbonylgruppe und des aromatischen Ringes eine starke Positivierung des N-Atomes entstanden ist. Dieser Effekt wird bei Anregung zum S₁-Zustand erheblich verstärkt, aber zum Teil durch eine Abnahme der π -Elektronendichte der Carbonylgruppe kompensiert.⁷

Entsprechend den Eigenschaften von 1 im Grundzustand S₀ und im angeregten Zustand S₁ sollte sich die Wirkung von Stoffen, die zur Wasserstoffbrückenbindung mit 1 befähigt sind, äussern in:

(a) Allgemeine Erniedrigung der Energie von 1 und 1.* Dabei sind wesentlich grössere Energieunterschiede zwischen nichtassoziiertem 1 und assoziiertem 1 im angeregten Zustand S₁ zu erwarten (Polarität der N-H-Gruppe hat stark zugenommen). Diese Annahmen können aus UV-Absorptions- und

Tabelle 7. Assoziationskonstanten von angeregtem N-Phenylurethan (1*) mit Akzeptoren in cyclohexan bei 20°C

Akzeptor	$K_{\text{H}}/l \times \text{mol}^{-1}$	$K_{\text{H}}^*/l \times \text{mol}^{-1}$	$K_{\text{H}}^*/K_{\text{H}}$	$\Delta_R G_{\text{H}}^*/\text{kcal} \times \text{mol}^{-1}$
Di- <i>n</i> -butyläther	0.53	2.2	4.2	-0.46
Tetrahydrofuran	1.49	5.4	3.6	-0.98
tert.-Butanol	0.8	4.8	6.0	-0.91
Isopropanol	0.9	6.8	7.6	-1.11
Äthanol	1.2	8.2	6.8	-1.22



Emissionsdaten des dem **1** analogen Acetanilids bestätigt werden.⁸ So sind die Fluoreszenzmaxima von Acetanilid in Äthanol gegenüber denen in Cyclohexan als Lösungsmittel um 3500 cm^{-1} verschoben ($\lambda_{\text{max}}^{\text{F}}(\text{Cyclohexan}) = 317\text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{F}}(\text{Äthanol}) = 356\text{ nm}$ ⁸), was einer Energiedifferenz von rund $10\text{ kcal} \times \text{mol}^{-1}$ entspricht (nur relative schwache Rotverschiebung in der Absorption). Für **1** können auf Grund der ermittelten Assoziationskonstanten Stabilisierungsenergien zwischen 5 und $10\text{ kcal} \times \text{mol}^{-1}$ für Wasserstoffbrückenassoziate mit **1*** abgeschätzt werden. Im Grundzustand beobachtet man wesentlich geringere Stabilisierungsenergien ($1 - 5\text{ kcal} \times \text{mol}^{-1}$). Entsprechend der Grösse der Stabilisierungsenergie wird eine Erhöhung der Photostabilität von **1*** und damit eine Abnahme der Quantenausbeuten stattfinden.

(b) Stabilisierung oder Destabilisierung der photochemisch gefährdeten N-C-Bindung je nach Position der Wasserstoffbrückenbindung mit **1***. Nach theoretischen Überlegungen ist denkbar, dass Akzeptoren, die Wasserstoffbrückenbindungen mit der N-H-Gruppe von N-Phenylurethan bilden, die Photostabilität stark erhöhen. Diese Erwartung wird vom Experiment vollauf bestätigt. Die Zunahme der Photostabilität ist nahezu linear von der Akzeptorstärke abhängig (Abb. 4). Auch quantenchemische Berechnungen auf CNDO-Niveau an NH-CO-Systemen ergeben, dass die N-C-Bindung bei Wasserstoffbrückenassoziation stabilisiert wird.¹³ Demgegenüber sollte eine Wasserstoffbrückenbindung an der Carbonylgruppe ($\text{>C=O} \dots \text{H-}$) zu einer Destabilisierung der N-C-Bindung führen, da der Ladungsausgleich durch die Carbonylgruppe im S_1 -Zustand reduziert wird.¹⁴ Die isolierte Wirkung einer ($\text{>C=O} \dots \text{H-}$)-Wasserstoffbrücke auf ein photo-Fries-aktives System kann an Hand des cyclischen Alkohol/Urethan-Assoziates des O-Phenyl-N-äthylurethan(**6**) untersucht werden. Die Quantenausbeuten der Bildung des entsprechenden 2-Produktes liegen hier in Methanol um den Faktor 1,3 höher als in Cyclohexan.

Weniger klar liegen die Verhältnisse in den

Alkohol-Urethan-Assoziaten **7** und **8**, die mit **1** und **1*** möglich sind und eventuell im Gleichgewicht miteinander existieren (für die Beteiligung von **8** sprechen die O-Alkylsubstituenteneffekte auf Φ_2 in Methanol, Tabelle 6). Die Photostabilität in diesen Assoziaten ist stark erhöht. Die relative Konstanz der Quantenausbeuten (Φ_2) in der Reihe *tert*-Butanol, Isopropanol, Äthanol, Methanol deutet darauf hin, dass die Summe der Stabilisierungseffekte etwa gleich ist, obwohl die Anteile der oben aufgeführten Einzeleffekte entsprechend der unterschiedlichen Donor- und Akzeptoreigenschaften der Alkohole nicht identisch sein können.

Wir danken dem VEB Synthesewerk Schwarzheide für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

- ¹D. Bellus und K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **51**, 221 (1968)
- ²D. J. Trecker und R. S. Foote, *Chem. Commun.* 1034 (1968)
- ³H. C. Beachell und I. L. Chang, *J. Polymer Sci. A1*, **10**, 503 (1972)
- ⁴H. J. Hageman, *Rec. Trav. Chim.* **91**, 362 (1972)
- ⁵K. Schwetlick, R. Noack und G. Schmieder, *Z. Chem.* **12**, 107 (1972)
- ⁶T. Tanaka, T. Yokoyama und Y. Yamaguchi, *J. Polymer Sci. A1*, **6**, 2137 (1968); T. Tanaka, T. Yokoyama, Y. Yamaguchi und S. Naganuma, *Kogyo Kagaku Zasshi* **72**, 2430 (1969); S. Naganuma, T. Yokoyama, Y. Yamaguchi und T. Tanaka, *Kyushu Daigaku Kagaku Shuko* **42**, 946 (1970); T. Tanaka, T. Yokoyama, Y. Yamaguchi, S. Naganuma und M. Furukawa, *Kogyo Kagaku Zasshi* **74**, 171 (1971); V. V. Zharkov, und N. K. Rudnevski, *Tr. Khim. Khim. Teknol.* **175** (1965), 91 (1966)
- ⁷R. Noack und K. Schwetlick, *Z. Chem.* **12**, 140 (1972)
- ⁸H. Shizuka, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 52, 57 (1969); H. Shizuka und I. Tanaka, *ibid.* **41**, 2343 (1968)
- ⁹K. R. Bhaskar und C. N. R. Rao, *Biochim. biophys. Acta* **136**, 561 (1967)
- ¹⁰H. Baba und S. Suzuki, *J. Chem. Phys.* **35**, 1118 (1961)
- ¹¹Publikation in Vorbereitung
- ¹²A. Weller, *Progr. in Reaction Kinetics*, Vol. I, 187 (1961)
- ¹³A. Mehlhorn, Techn. Universität Dresden, unveröffentl. Resultate
- ¹⁴C. E. Kalmus und D. M. Hercules, *Tetrahedron Letters* 1575 (1972)