

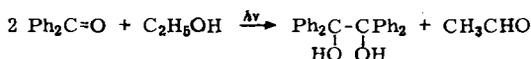
HEINZ MAUSER, ULRICH SPROESSER und HELMUT HEITZER

Über das langlebige Zwischenprodukt bei der Photosynthese des Benzpinakols

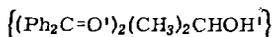
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen
(Eingegangen am 18. November 1964)

Das bei der Photoreduktion von Benzophenon in Alkoholen und Äthern entstehende langlebige Zwischenprodukt wird auf unabhängigem Wege in Lösung dargestellt. Die Photoreduktion wird spektroskopisch untersucht. Die aus der Literatur bekannten Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus reichen nicht aus, um die Meßergebnisse zu deuten.

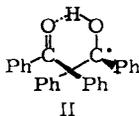
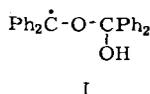
Nach G. CIAMICIAN und P. SILBER¹⁾ läßt sich Benzophenon durch Äthanol photochemisch leicht zu Benzpinakol reduzieren:



Diese Reaktion ist, auch mit substituierten Benzophenonen sowie mit anderen Wasserstoffdonatoren (primären und sekundären Alkoholen, Äthern, Kohlenwasserstoffen, Chloroform), viel bearbeitet worden. Die spektroskopische Untersuchung des Verlaufs der Reaktion in Alkoholen und Äthern^{2,3)} sowie die Struktur der Reaktionsprodukte⁴⁾ lassen sich nur deuten, wenn neben einem kurzlebigen Diphenylhydroxymethyl-Radikal⁵⁾ noch ein relativ langlebiges Zwischenprodukt angenommen wird. Bereits J. BÖESEKEN⁶⁾ hat als solches ein „Excimeres“ angenommen, dem er im Falle der Photoreduktion des Benzophenons in Isopropylalkohol die Struktur



zugeschrieben hat. Nach moderneren Vorstellungen handelt es sich um ein radikalisches Halbketal^{2,3)} (I) oder um einen Radikalkomplex in der Art eines intermolekularen Semichinons⁴⁾ (II).



1) Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 1530 [1901].

2) G. O. SCHENCK, W. MEDER und M. PAPE, 2nd UN Geneva Conference, S. 352, Pergamon Press, London, New York, Paris, Los Angeles 1959.

3) J. N. PITTS JR., R. L. LETSINGER, R. P. TAYLOR, G. RECKTENWALD und R. B. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1068 [1959].

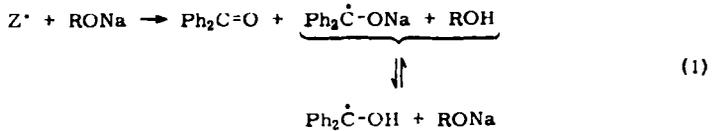
4) V. FRANZEN, Liebigs Ann. Chem. **633**, 1 [1960].

5) G. PORTER und F. WILKINSON, Trans. Faraday Soc. **57**, 1686 [1961].

6) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **40**, 433 [1921].

1. SYNTHESE DES ZWISCHENPRODUKTES AUS KETYLAT UND BENZOPHENON

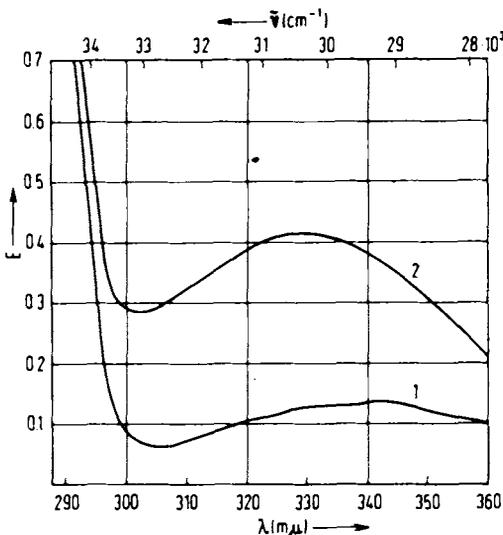
Das langlebige Zwischenprodukt Z^* ist gegen verdünnte Säuren stabil, wird aber durch Alkali (Zusatz von Natriumalkoholat) momentan zu Benzophenon und Ketylal zersetzt^{7, 8)}:



Es liegt nahe zu versuchen, ob die Reaktion (1) in umgekehrter Richtung abläuft, wenn man eine Lösung von Benzophenon und Ketylal ansäuert.

Als Lösungsmittel für diesen Versuch wurde Diäthyläther gewählt, weil Natriumketylal — wenn man Sauerstoff ausschließt — darin stabil ist. Außerdem läßt sich Benzophenon in Äther photochemisch zum Benzpinakol reduzieren^{1, 6, 9)}. Somit können die Produkte der Dunkel- und der Photoreaktion spektroskopisch und in ihrem chemischen Verhalten leicht verglichen werden. Läßt man bei -30° und unter Stickstoff eine ätherische Lösung von Natriumketylal ($10^{-1}m$) in eine Lösung von Benzophenon und Eisessig in Äther (Molverhältnis Benzophenon:Ketylal:Eisessig ca. 1:1:4) einfließen, so wird die Ketylalösung sofort entfärbt, und es bildet sich ein gallertiger Niederschlag von Natriumacetat.

Das Spektrum der überstehenden klaren Lösung (Abbild. 1) zeigt eine Absorptionsbande, deren Maximum gegenüber dem der Ketovorbande des Benzophenons (in



Abbild. 1

- 1: Spektrum von Benzophenon in Diäthyläther ($c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$; Schichtdicke 1 cm).
 2: Spektrum dieser Lösung nach 60 Sek. Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ m}\mu$; zugleich Spektrum der aus Ketylal und Benzophenon bereiteten Lösung (Verdünnung etwa 1:100)

⁷⁾ H. HEITZER, Diplomarb. Univ. Tübingen 1963.

⁸⁾ H. MAUSER und H. HEITZER, Naturwissenschaften **50**, 568 [1963].

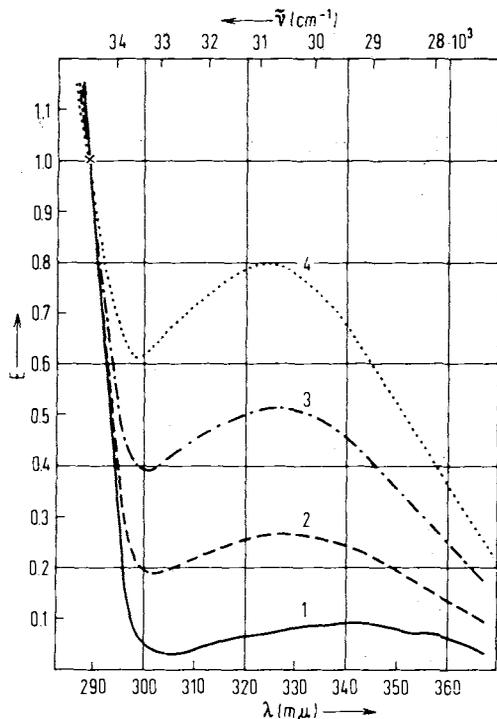
⁹⁾ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1554 [1911].

Äther bei $\lambda = 342 \text{ m}\mu$) nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist. Sie zeigt im Gegensatz zur Ketovorbande keine Schwingungsstruktur mehr. Bei -30° ändert sich die Lösung in 5 Tagen nicht merklich. Mit Sauerstoff reagiert sie rasch: die Extinktion geht zurück, und das Spektrum zeigt die Ketovorbande des Benzophenons. Ebenso wie das photochemisch erzeugte Zwischenprodukt²⁾ reduziert die Lösung Jod. Die jodometrische Titration liefert unter unseren bisherigen Versuchsbedingungen noch schlecht reproduzierbare Ergebnisse, denn bei der Probeentnahme läßt sich Sauerstoff nicht mit völliger Sicherheit ausschließen. Der Gehalt an Zwischenprodukt ist aber mindestens 10^{-2} Mol/l .

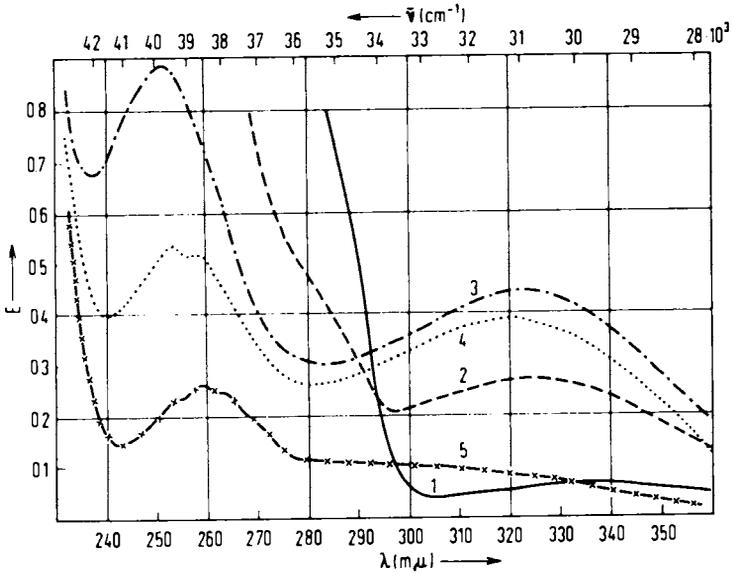
2. SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DER PHOTOREDUKTION DES BENZOPHENONS IN ÄTHER

Bestrahlt man unter Stickstoff Benzophenon in Äther ($c = 10^{-4}$ bis 10^{-3} Mol/l) in einer Quarzküvette mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ m}\mu$, so erhält man eine Lösung, die die gleichen spektroskopischen Eigenschaften zeigt wie die, welche nach Abschnitt 1. dargestellt wurde (vgl. Abbild. 1). — In der ersten Phase der Photo-reduktion steigt die Extinktion zwischen $\lambda = 300$ und $370 \text{ m}\mu$ an; die Kurven gehen durch einen isosbestischen Punkt bei $\lambda = 288 \text{ m}\mu$ (Abbild. 2).

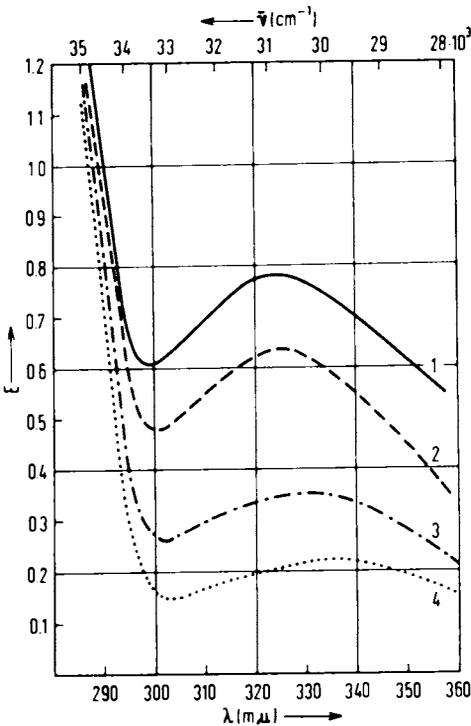
Abbild. 2
Kurzzeitige Bestrahlung
einer $8.6 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ Lösung von
Benzophenon in Äther.
1: Spektrum der
unbestrahlten Lösung
(Schichtdicke 1 cm).
2 bis 4: Spektrum nach 40,
120, 300 Sek. Bestrahlung
($\lambda = 365 \text{ m}\mu$)



Bei längerer Bestrahlung nimmt die Extinktion des Zwischenproduktes wieder ab, gleichzeitig erkennt man die Bildung von Benzpinakol (Abbild. 3).

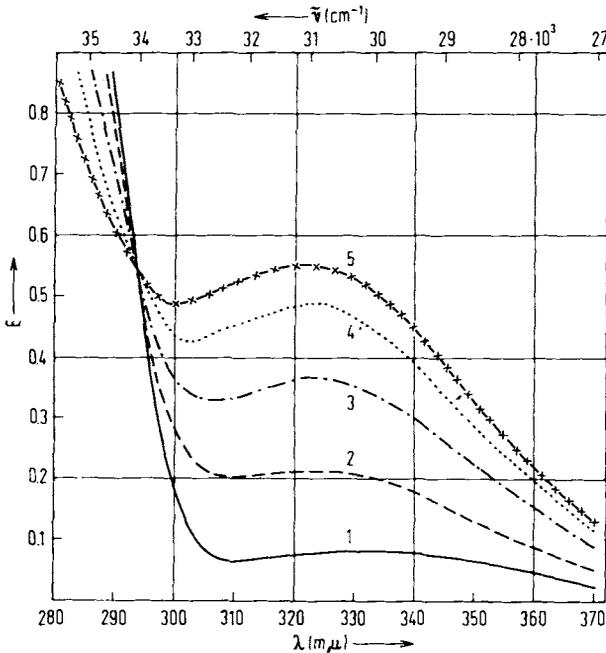


Abbild. 3. Ausgedehnte Bestrahlung einer $4.3 \cdot 10^{-4} m$ Lösung von Benzophenon in Äther.
 1: Spektrum der unbestrahlten Lösung (Schichtdicke 1 cm).
 2 bis 5: Spektrum nach 5, 20, 60 Min., 13 Stdn. Bestrahlung ($\lambda = 365 m\mu$)



Abbild. 4
 Dunkelreaktion
 des Zwischenproduktes.
 1: Spektrum einer 200 Sek.
 lang bestrahlten Lösung von
 Benzophenon in Äther
 (Ausgangskonz.
 $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$, Schichtdicke
 1 cm, $\lambda = 365 m\mu$).
 2 bis 4: Spektrum nach
 11 Stdn. 30 Min., 70 Stdn.,
 116 Stdn.

Bricht man die Bestrahlung ab, solange die Spektren der Lösung noch durch den isosbestischen Punkt gehen, so findet man, daß das Zwischenprodukt auch bei Raumtemperatur recht stabil ist, sofern man den Luftsauerstoff ausschließt (Abbild. 4), während es in Gegenwart von Sauerstoff rasch zerfällt.



Abbild. 5. Bestrahlung einer $5.1 \cdot 10^{-4} m$ Lösung von Benzophenon in Isopropylalkohol.

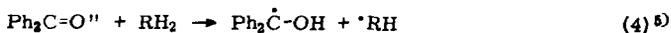
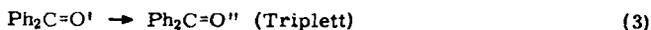
1: Spektrum der unbestrahlten Lösung (Schichtdicke 1 cm).

2 bis 5: Spektrum nach 5, 15, 25, 35 Min. Bestrahlung ($\lambda = 365 m\mu$)

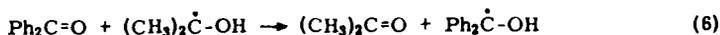
Spektroskopische Untersuchungen der Photoreduktion des Benzophenons mit Isopropylalkohol und Methanol lieferten qualitativ gleiche Ergebnisse, abgesehen davon, daß bei der Ketobande des Benzophenons in diesen Lösungsmitteln von vornherein keine Schwingungsstruktur beobachtet wurde (Abbild. 5).

3. ZUM MECHANISMUS DER PHOTOPINAKOLISATION

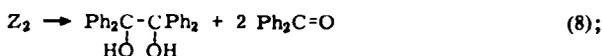
Für die Reaktionsschritte, die zum langlebigen Zwischenprodukt Z^* führen, wird angenommen:



RH_2 ist der Wasserstoffdonator (Alkohol oder Äther), $^*\text{RH}$ das durch Dehydrierung gebildete Radikal, Z^* das langlebige Zwischenprodukt. Für $\text{RH}_2 = \text{Isopropylalkohol}$ ist $^*\text{RH} = (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{OH}$, das nach



weiterreagiert^{2,3}). Durch die unabhängige Darstellung des Zwischenproduktes ist sichergestellt, daß es nur aus Benzophenon und Ketyl entsteht und daß auch bei der Photoreduktion in Äther die aliphatischen Radikale und ihre Folgeprodukte in dem untersuchten Spektralbereich zur Absorption nicht wesentlich beitragen. Nach l. c.^{2,3}) sind für die Pinakolbildung folgende Reaktionsschritte entscheidend:



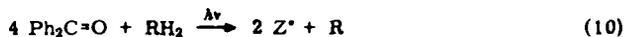
nach l. c.³) ist (7) als ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht aufzufassen.

Da in der ersten Phase der Reaktion ein isobestischer Punkt auftritt, kann man – für diese Zeitspanne – einige Mechanismen ausschließen. Für die Extinktion im isobestischen Punkt gilt dann:

$$E_{\text{iso}} = c_1\varepsilon_1 + c_2\varepsilon_2 + c_3\varepsilon_3 = \text{const.} \quad (9)$$

(1: Benzophenon, 2: Zwischenprodukt, 3: Dimeres des Zwischenproduktes)

Da die Reaktionen (2) bis (5) rasch ablaufen, verfolgt man spektroskopisch die Bruttoreaktion



oder eine analoge Reaktion mit anderer Stöchiometrie, was für die folgenden Überlegungen keine Rolle spielt. Ist der Reaktion (10) ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht nachgelagert, so ist

$$c_3 = Kc_2^2 \quad (11).$$

Mit
$$c_0 = c_1 + 2c_2 + 4c_3 \quad (12),$$

wobei c_0 die Einwaage an Benzophenon bedeutet, folgt

$$E_{\text{iso}} = (c_0 - 2c_2 - 4Kc_2^2)\varepsilon_1 + c_2\varepsilon_2 + Kc_2^2\varepsilon_3 = \text{const.} \quad (13)$$

$$\frac{dE_{\text{iso}}}{dt} = -2\varepsilon_1 - 8Kc_2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2Kc_2\varepsilon_3 = 0 \quad (14).$$

(14) ist wegen $\frac{dc_2}{dt} \neq 0$ nicht erfüllbar. Also kann überwiegend nur Monomeres oder überwiegend nur Dimeres vorliegen. Ein Dimeres des Halbketals (I) kann es nicht sein, da dieses bei der Wellenlänge des isobestischen Punktes nicht absorbiert. — Bildet sich das Dimere, ohne mit dem radikalischen Zwischenprodukt im Gleichgewicht zu stehen, so gilt

$$\frac{dE_{\text{iso}}}{dt} = -4\frac{d\lambda_{10}}{dt}\varepsilon_1 + 2\left(\frac{d\lambda_{10}}{dt} - \frac{d\lambda_7}{dt}\right)\varepsilon_2 + \frac{d\lambda_7}{dt}\varepsilon_3 = 0 \quad (15),$$

wobei λ_i der Formelumsatz der Reaktion (i) ist. (15) ist richtig, wenn entweder

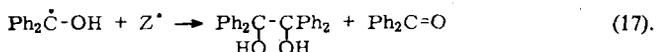
$$-4\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 0 \quad \text{und zugleich} \quad -2\varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0 \quad (16)$$

gilt oder die λ_i linear voneinander abhängen. Die Beziehung (16) ist im allgemeinen schwer zu erfüllen, muß hier aber wegen $\epsilon_2 \neq 0$, $\epsilon_3 = 0$ ausgeschlossen werden. Da die Geschwindigkeit der Reaktion (10) durch die Intensität des absorbierten Lichtes bestimmt wird, die Geschwindigkeit von (7) proportional mit dem Quadrat der Konzentration des Zwischenproduktes geht, ist eine lineare Abhängigkeit der λ_i nicht möglich. Damit ist gezeigt, daß die Photoreduktion des Benzophenons nicht über (7) verlaufen kann, solange der isosbestische Punkt erhalten bleibt. — Durch eine analoge Überlegung kann auch eine merkliche Pinakolbildung nach (8) sowie eine direkte Dimerisation nach



die immer noch diskutiert wird¹⁰⁾, für die erste Phase der Reaktion ausgeschlossen werden.

Aus der langen Lebensdauer des Zwischenproduktes folgt darüber hinaus, daß die Dunkelreaktionen (7) und (8), auch wenn die Spektren der Reaktionslösung nicht mehr durch den isosbestischen Punkt gehen, keinen wesentlichen Beitrag zur Photopinakolisierung leisten können. Die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion des Zwischenproduktes ist klein, verglichen mit der Geschwindigkeit der Pinakolbildung im Licht (s. Abbild. 3 und 4). Man muß daher annehmen, daß ein nur während der Belichtung vorhandenes Produkt mit dem langlebigen Zwischenprodukt zum Pinakol reagiert, etwa im Sinne von



(17) ist als Konkurrenzreaktion zu (5) anzusehen, die erst bei höheren Konzentrationen an Zwischenprodukt zum Zuge kommt. Damit steht im Einklang, daß bei Belichtung einer $8.4 \cdot 10^{-4} m$ Lösung von Benzophenon in Äther eine höhere Konzentration an Zwischenprodukt erreicht wird und der isosbestische Punkt länger erhalten bleibt als bei einer $4.3 \cdot 10^{-4} m$ Lösung.

4. ZUR STRUKTUR DES LANGLEBIGEN ZWISCHENPRODUKTES

Theoretische Betrachtungen⁴⁾ und eine quantenmechanische Modellrechnung¹¹⁾ zeigen, daß die Struktur II sinnvoll ist. Bei einem Komplex II, nicht aber bei einem Ketalradikal I wäre zu erwarten, daß das Maximum der Ketovorbände ansteigt und sich nach kürzeren Wellenlängen verschiebt und zugleich die Schwingungsstruktur dieser Bande verschwindet. Die Stabilität des Zwischenproduktes gegen verdünnte Säuren und die Anfälligkeit gegen Alkali sprechen für den Komplex II und gegen das Radikal I.

Wir haben versucht, durch EPR-Messungen weitere Hinweise auf die Struktur des Zwischenproduktes zu finden. Diese Versuche verliefen negativ^{11a)}. Zwar findet man beim Bestrahlen von Benzophenon in Isopropylalkohol ein schwaches, mit der Bestrahlungszeit ansteigendes und dann wieder abfallendes Signal, das aber nicht weiter

¹⁰⁾ vgl. z. B. A. C. TESTA, J. phys. Chem. **67**, 1341 [1963].

¹¹⁾ A. M. MELESHINA und L. P. ZALUKAEV, J. physik. Chem. (UdSSR) **38**, 1434 [1964].

^{11a)} Vgl. dazu J. H. SHARP, T. KUWANA, A. OSBORNE und J. N. PITTS JR., Chem. and Ind. **1962**, 508.

gedeutet werden kann. Die durch Dunkelreaktion hergestellte Lösung des Zwischenproduktes und eine bestrahlte Lösung von Benzophenon in Äther gaben kein EPR-Signal. Dadurch wird unserer Meinung nach die radikalische Struktur des Zwischenproduktes nicht ausgeschlossen. Auch SCHEIBE und Mitarbb.¹²⁾ sowie J. J. SURASH und D. M. HERCULES¹³⁾ fanden bei Produkten, deren radikalische Struktur sicher gestellt war, kein EPR-Signal.

Herrn Professor Dr. G. KORTÜM, dem Direktor des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Tübingen, danken wir herzlich für die stets wohlwollende Förderung unserer Arbeiten. Ebenso sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für Sachbeihilfen zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Chemikalien

Die Reinigung von Benzophenon (Merck) nahmen wir durch Vak.-Destillation und zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther vor; Äther (p. a. Merck) wurde nach l. c.¹⁴⁾, Eisessig (Wacker-Chemie) nach l. c.¹⁵⁾, Stickstoff nach l. c.¹⁶⁾ gereinigt.

Darstellung des Zwischenproduktes

In einem Schenkel eines doppelten Schlenk-Rohres wurde unter Stickstoff eine Ketylalösung aus 0.9 g (5 mMol) *Benzophenon* in etwa 40 ccm Äther und überschüss. *Natrium* bereitet. Sie wurde im anderen Schenkel langsam und bei kräftigem Rühren mit einer entlüfteten, auf -30° gekühlten Lösung von 0.9 g (5 mMol) *Benzophenon* und 1 ccm (17 mMol) *Eisessig* in etwa 40 ccm Äther umgesetzt.

Proben der Reaktionslösung können mit evakuierten Glasröhrchen entnommen werden, die an einem Ende stark gekühlt werden. Das andere Ende ist fein ausgezogen und wird bei strömendem Stickstoff unter der Flüssigkeit aufgebrochen. Die Spitze wird rasch zugeschmolzen, wenn das Röhrchen gefüllt ist.

Photochemische Untersuchungen

Entlüftete Lösungen von Benzophenon in Äther wurden unter Stickstoff in Quarzküvetten gefüllt und bei 16 oder 20° bestrahlt^{7, 17)}. Lichtquelle: Quecksilberbrenner HPK 125 (Philips); Filter für 365 m μ : UG 2 + WG 2 (Schott & Gen.); Spektralphotometer: Spectracord 4000 A (Perkin-Elmer) und Spectrophotometer DK-2 (Beckman).

EPR-Messungen

Die EPR-Messungen wurden für uns im Chemischen Institut der Universität Tübingen mit einem Varian EPR-Spektrometer (12 Zoll-Magnet) durchgeführt. Herrn Professor Dr. EUGEN MÜLLER und Herrn Dr. K. SCHEFFLER danken wir verbindlich für ihr Entgegenkommen.

12) G. SCHEIBE und F. FEICHTMAYR, J. phys. Chem. **66**, 2449 [1962], dort weitere Literaturangaben.

13) J. phys. Chem. **66**, 1602 [1962].

14) Woelm-Mitteilungen AL 7, Chromatographie mit Aluminiumoxyden „Woelm“, S. 12, Eschwege 1962.

15) A. W. HUTCHISON und G. C. CHANDLEE, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2881 [1931].

16) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 327, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

17) Einzelheiten der Apparatur werden demnächst an anderer Stelle beschrieben.