

Martin Fischer

Chemische Sensibilisierung bei der Photoreduktion von Benzophenonimiden

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 20. Mai 1967)

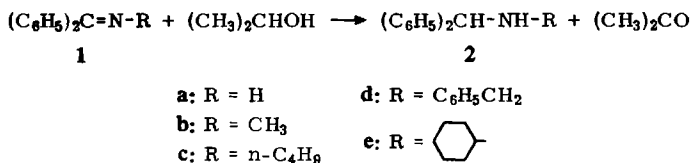


Benzophenonimide (**1**) werden durch Isopropylalkohol in guten Ausbeuten zu Benzhydralaminen (**2**) photoreduziert, wobei Benzophenon oder Aceton beschleunigen. Der photochemische Primärakt besteht in der Reduktion des zugesetzten Ketons zum Ketyl-Radikal **4** bzw. **5**, das anschließend Wasserstoff auf **1** überträgt. Für die Rolle von Benzophenon bzw. Aceton, die unter dem Einfluß von Licht als Wasserstoffüberträger fungieren, wird der Begriff der chemischen Sensibilisierung vorgeschlagen.



Aus der Photochemie der Azomethine wurden bislang nur einige Teilbereiche, wie *cis-trans*-Isomerisierungen¹⁾, Tautomerisierungen²⁾ und Alkohol-Additionen³⁾ bearbeitet. Da die Untersuchung der Photoreduktion von Benzophenon⁴⁾ zu wesentlichen Erkenntnissen in der Photochemie von Ketonen geführt hat, versprach die Photoreduktion von Benzophenonimiden einen tieferen Einblick in das photochemische Verhalten von Azomethinen.

Wie bereits in Kurzform mitgeteilt⁵⁾, werden Benzophenonimide (**1**) bei der Bestrahlung mit UV-Licht durch Isopropylalkohol zu den Aminen **2** reduziert. Aus dem Alkohol entsteht dabei eine äquivalente Menge Aceton.



Die Ausbeuten (Tab. 1) bei der Photoreduktion sind meist hoch; zuweilen wirkt sich ein Zusatz von soviel Aceton günstig aus, daß der größte Teil des eingestrahlten Lichts von dem Keton absorbiert wird.

Als Wasserstoffdonatoren eignen sich an Stelle von Isopropylalkohol auch Methanol, Äthanol, Benzhydrol, n-Hexan, Cyclohexan und Toluol, nicht jedoch Benzol.

¹⁾ D. G. Anderson und G. Wettermark, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1433 (1965); E. Fischer und Y. Frei, J. chem. Physics **27**, 809 (1957).


²⁾ R. S. Becker und W. F. Richey, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1298 (1967).

³⁾ P. Cerutti und H. Schmid, Helv. chim. Acta **47**, 203 (1964).

⁴⁾ Eine neue Zusammenfassung findet man in N. J. Turro, Molecular Photochemistry, 6. Kapitel, W. A. Benjamin, Inc., New York 1965.

⁵⁾ M. Fischer, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5273.

Tab. 1. Bedingungen und Ausbeuten für die Photoreduktion von Benzophenonimiden (1) zu den Benzhydrylaminen 2 in Isopropylalkohol

$(C_6H_5)_2CH-NH-R$ R =	Aceton- zusatz	Belich- tungszeit [Std.]	Aufarbeitungs- methode	Ausb. %	Schmp. der Hydrochloride von 2 ^{a)}
H	nein	2	A	81	288° (Zers.) ^{b)}
	ja	5,5	B	61	
CH ₃	nein	4,5	B	83	238° (Zers.) ^{c)}
	ja	3	B	88	
n-C ₄ H ₉	nein	5	B	87	252° (Zers.) ^{d)}
	ja	3	B	90	
C ₆ H ₅ CH ₂	ja	6	B	75	269–270° (Zers.) ^{e)}
	nein	5	B	60	226° (Zers.) ^{f)}
	ja	3	B	67	

a) Die Schmp. stimmen mit den Lit.-Schmp. überein.

b) H. Najer, P. Chabrier und R. Gindicelli, Bull. Soc. chim. France 1959, 352.

c) M. Busch und L. Leefhelm, J. prakt. Chem. [2], 77, 20 (1908).

d) C. G. Swain und D. C. Dittmer, J. Amer. chem. Soc. 77, 3924 (1955).

e) G. N. H. Chessman, J. chem. Soc. [London] 1957, 115.

f) S. Sarel, F. D'Angelo, J. T. Klug und A. Taube, Israel J. Chemistry 2, 167 (1964).

Mechanismus der Photoreduktion

Aufschluß über den Reaktionsmechanismus wurde durch Untersuchung des Methylimids **1b** gewonnen. Die Quantenausbeute für die Bildung des Amins **2b** ist mit 0.032 sehr niedrig (vgl. Tab. 2 auf S. 3601). Ein Zusatz von 0.01 *m* Piperlylen verhindert die Photoreduktion von **1b**.

Wenn wie bei Ketonen der angeregte Singulettzustand des Azomethins **1b** sehr kurzlebig ist, dann ist die Inhibition der Photoreduktion durch Piperlylen auf die Löschung eines Triplettzustands zurückzuführen. Daraus könnte man schließen, daß der Triplettzustand von **1b** für die Wasserstoff-Abstraktion aus dem Lösungsmittel verantwortlich ist. Die niedrige Quantenausbeute kann auf einem erschwerten Übergang vom angeregten Singulett- in den Triplettzustand beruhen.

Die Quantenausbeute Φ_{IC} (IC = intersystem crossing) für den Übergang vom 1. angeregten Singulettzustand in den Triplettzustand läßt sich so bestimmen, daß man in Gegenwart von Cyclohexadien-(1.3) dosiert einstrahlt. Der Teil der lichtangeregten Moleküle, der in den Triplettzustand gelangt, überträgt seine Anregungsenergie auf das Dien, das dabei in den Triplettzustand gerät und dimerisiert⁶⁾. Aus der Menge des Dimeren läßt sich der Wert von Φ_{IC} berechnen, wenn man in einem Parallelversuch mit Benzophenon ($\Phi_{IC} = 1.0$)⁴⁾ als Energiedonator ebenfalls die Menge an Dimerisierungsprodukten bestimmt. Für die Messung von Φ_{IC} wurde **1b** in Gegenwart von Cyclohexadien-(1.3) in *n*-Hexan mit Licht der Wellenlänge 313 μ bestrahlt, das allein von **1b** absorbiert wird. Auch nach langen Belichtungszeiten ließen sich gaschromatographisch keine Dimeren⁶⁾ des Cyclohexadiens nachweisen. Beim Austausch des Imids **1b** gegen Benzophenon unter Beibehaltung aller Reaktionsbedingungen dimerisierte das Dien. Für **1b** muß die Quantenausbeute für den Übergang Singulett \rightarrow Triplett $\Phi_{IC} < 0.01$ sein; *kein merklicher Anteil von angeregtem 1b gelangt also in den Triplettzustand.*

⁶⁾ D. Valentine, N. J. Turro jr. und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 86, 5202 (1964).

Unter der Voraussetzung eines kurzlebigen Singulettzustands von **1b** kommt man zu dem überraschenden Ergebnis, daß die *Reduktion von 1b weder über einen angeregten Singulett- noch über einen Triplettzustand verläuft, daß also lichtangeregtes Azomethin 1b nicht für die Wasserstoff-Abstraktion aus Isopropylalkohol verantwortlich sein kann*. Sensibilisierungsversuche liefern den Schlüssel zum Mechanismus.

Einfluß von Sensibilisatoren auf die Photoreduktion

Daß **1b** nach der Lichtabsorption nicht in den Triplettzustand gelangt, bedeutet durchaus nicht, daß dieser nicht zur Wasserstoff-Abstraktion befähigt ist. Die Photoreduktion wurde in Gegenwart von Sensibilisatoren durchgeführt und jeweils die Quantenausbeute gemessen (Tab. 2).

Tab. 2. Quantenausbeuten der Photoreduktion von Benzophenon-methylimid (**1b**) in Isopropylalkohol^{a)}

Sensibilisator	Quantenausbeute ^{b)} [Mol/Einstein]	Konzentration an 1b [10 ⁻² Mol/l]	Triplettenenergie ^{c)} [kcal/Mol]
ohne	0.032	3.0	
I. Benzophenon	{ 0.17 0.31	{ 4.2 0.42	69
Aceton	{ 0.14 0.17	{ 2.7 0.25	80 ^{d)}
II. Xanthon	0.03	3.1	71 ^{e)}
Acetophenon	0.03	4.4	74
III. Fluorenon	<0.001	5.0	53
Naphthalin	<0.001	5.0	61
Phenanthren	0.002	5.0	62
Triphenylen	0.005	5.1	67
Triphenylamin	0.005	4.3	70
Benzol	<0.001	2.7	85

^{a)} Nach der Größenordnung der Quantenausbeuten in 3 Gruppen eingeteilt.

^{b)} Korrigiert entsprechend den Werten von Φ_{IC} der Sensibilisatoren.

^{c)} I. c.⁴⁾, S. 132.

^{d)} R. F. Borkman und D. R. Kearns, J. chem. Physics **44**, 945 (1966).

^{e)} V. L. Ermolaev, Uspekhi Fiz. Nauk **80**, 3 (1963); Englische Übersetzung: Soviet Physics, Uspeki, Nov.-Dec. 1963, S. 333.

Eine Reaktion über einen Triplettzustand wird von allen Zusatzstoffen diffusionskontrolliert sensibilisiert, die Triplettenergien oberhalb eines gewissen Schwellenwerts besitzen, der etwa 3 kcal über der Triplettenergie des Substrats liegt^{7,8)}.

Da bei der Mehrzahl der Sensibilisatoren der Tab. 2 (auch bei solchen mit hohen Triplettenergien!) sehr kleine Quantenausbeuten gemessen wurden, ist anzunehmen, daß der Triplettzustand⁸⁾ von **1b** entweder sehr reaktionsträge ist, oder für eine intermolekulare Reaktion zu schnell desaktiviert wird. Wenn eine Sensibilisierung der Photoreduktion von **1b** nicht in Frage kommt, muß für die relativ hohen Quantenausbeuten (Tab. 2) bei Verwendung von Benzophenon oder Aceton somit eine andere Erklärung gefunden werden.

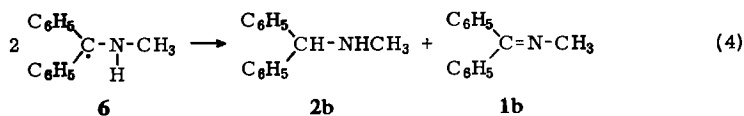
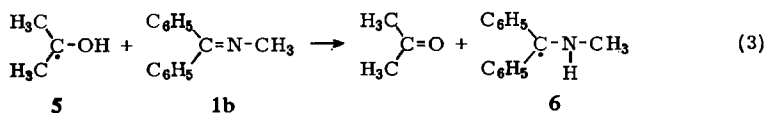
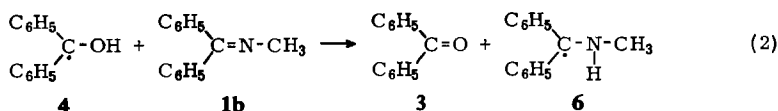
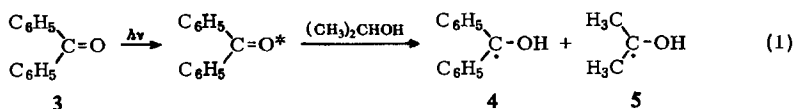
⁷⁾ F. Wilkinson, J. phys. Chem. **66**, 2569 (1962); G. Porter und F. Wilkinson, Proc. Roy. Soc. [London] A **264**, 1 (1961).

⁸⁾ Die Triplettenergie von **1b** ist nicht bekannt und läßt sich auch nicht direkt messen, weil der angeregte Singulett- nicht in den Triplettzustand übergeht, wie S. 3600 gezeigt wurde.

Rolle von Benzophenon und Aceton bei der Photoreduktion

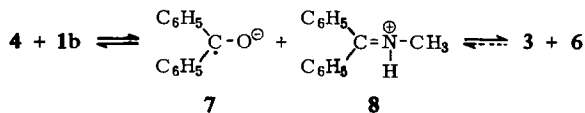
Man könnte das aus dem Rahmen der anderen in Tab. 2 aufgeführten Sensibilisatoren herausfallende Verhalten von Benzophenon und Aceton einem reaktionsfähigen *charge-transfer-Komplex* zwischen den Ketonen und **1b** zuschreiben. Für einen solchen Komplex liegt jedoch kein Hinweis vor: Die UV-Spektren von Mischungen der Ketone mit **1b** setzen sich additiv aus denen der Komponenten zusammen.

Eine Deutung findet sich, wenn man bedenkt, daß die beiden Ketone in Isopropylalkohol selbst photoreduzierbar sind^{4,9}. In den Gleichungen (1)–(4) wird formuliert, wie man sich die Rolle des *Benzophenons* bei der Photoreduktion von **1b** vorstellen kann.



Benzophenon (**3**) wird nach der Lichtanregung durch Isopropylalkohol zu dem Ketyl **4** reduziert¹⁰ (Gl. 1), das anschließend Wasserstoff auf **1b** überträgt unter Bildung des Benzhydramin-Radikals **6** (Gl. 2).

Vermutlich läuft die Wasserstoffwanderung der Gl. (2) in zwei Schritten ab. Zunächst dürfte das Proton der Säure **4** ($pK_a = 9.2^{11}$) auf die Base **1b** ($pK_a = 7.2^{12}$) übertragen werden. Durch Elektronenübertragung vom Radikal-Anion **7** auf das Imonium-Ion **8** entstehen dann unter Verlust der Ladungen Benzophenon (**3**) und das Radikal **6**.



⁹) J. G. Calvert und J. N. Pitts jr., Photochemistry, S. 533, John Wiley & Sons, Inc., New York 1966.

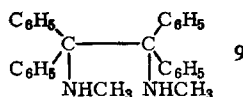
¹⁰) J. N. Pitts jr., R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald und R. B. Martin, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1068 (1959).

¹¹) G. Porter und F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc. **57**, 1686 (1961).

¹²) K. Koehler, W. Sandstrom und E. H. Cardes, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2413 (1964).

Das aus Isopropylalkohol entstehende Radikal **5** reduziert ein weiteres Azomethin-Molekül (Gl. 3). Ein Teil der Radikale **5** wird wahrscheinlich auch Benzophenon (**3**) zu **4** reduzieren. **6** disproportioniert schließlich zum Amin **2b** und dem Imid **1b** (Gl. 4).

Eine Dimerisierung von **6** zu dem Diamin **9** tritt nicht ein¹³⁾.



Auch die Ketyl-Radikale **4** dimerisieren nicht zu Benzpinakol, vermutlich, weil sie vom Azomethin **1b** abgefangen werden. Pinakol, das Dimere von **5**, läßt sich ebenfalls nicht nachweisen.

Das Benzophenon, das mit Hilfe der absorbierten Lichtenergie als Wasserstoffüberträger fungiert, spielt also die Rolle eines Katalysators¹⁴⁾. Da **1b** erst in einem den Photoprozessen nachfolgenden chemischen Schritt umgesetzt wird, kann man das Phänomen als *chemische Sensibilisierung*¹⁵⁾ bezeichnen. Dieser Prozeß unterscheidet sich in der Bruttoumsetzung nicht von der physikalischen Sensibilisierung und ist leicht damit zu verwechseln.

Als Stützen für den in Gl. (1)–(4) formulierten Mechanismus lassen sich drei Argumente anführen:

1. Thiophenole inhibieren die Photoreduktion von Benzophenon (**3**) durch Umkehrung der Gl. (1)^{16,17)}. Auch die Reduktion von **1b** wird durch geringe Mengen eines Mercaptans (0.01 *m* 2.6-Dimethyl-thiophenol) verhindert.

2. Der theoretische Wert 1.0 für die Quantenausbeute der Photoreduktion von **1b** wird wahrscheinlich deshalb nicht erreicht, weil die Benzophenon-Moleküle im Triplettzustand zum Teil durch Energieübertragung auf **1b** deaktiviert werden⁸⁾, bevor sie Gelegenheit zur Wasserstoff-Abstraktion finden. Mit abnehmender Konzentration an **1b** sollte die Löschung des Triplettzustands von Benzophenon zugunsten der Reduktion an Bedeutung verlieren. Tatsächlich beobachtet man einen Anstieg der Quantenausbeute (Tab. 2, S. 3601) mit zunehmender Verdünnung von **1b**. Eine optimale Nutzung der Lichtenergie wird also durch kleine Konzentration an **1b** erreicht. Würde Benzophenon die Rolle eines physikalischen Sensibilisators spielen, wäre gerade umgekehrt ein Anstieg der Quantenausbeute mit zunehmender Azomethin-Konzentration zu erwarten.

¹³⁾ Auch bei der Reduktion von **1b** mit Mg/MgJ₂ oder Aluminiumamalgam entsteht **2b** und nicht das Dimere **9**, vgl. H. Thies, H. Schönenberger und K. H. Bauer, Arch. Pharmaz. **293**, 67 (1960).

¹⁴⁾ Eine entsprechende Funktion des Benzophenons wurde kürzlich für die Photoreduktion eines Pyrazolonanil-Farbstoffs zur Leukoform vorgeschlagen, vgl. W. F. Smith jr. und B. W. Rossiter, J. Amer. chem. Soc. **89**, 717 (1967).

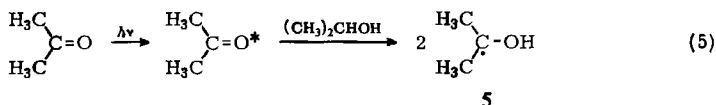
¹⁵⁾ Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 16, S. 439, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin 1965.

¹⁶⁾ S. G. Cohen, S. Orman und D. A. Laufer, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3905 (1962); S. G. Cohen und W. V. Sherman, ebenda **85**, 1643 (1963).

¹⁷⁾ S. G. Cohen, D. A. Laufer und W. V. Sherman, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3060 (1964).

3. Die Reduktion des Imids **1b** durch die Ketyl-Radikale **4** (Gl. 2) sollte auch dann erfolgen, wenn die Radikale **4** auf einem anderen Wege hergestellt werden. Bei -40° wurde **4** aus einer Lösung des Natriumketyls von Benzophenon in Äther mit Essigsäure in Freiheit gesetzt und mit 0.5 Äquivalenten **1b** umgesetzt. Gaschromatographisch ließ sich nachweisen, daß 10% des Azomethins **1b** zum Benzhydylamin **2b** reduziert wurden. Der geringe Umsatz ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ein großer Teil der 0.07*m* vorliegenden Ketyl-Radikale dimerisiert, bevor er mit **1b** reagieren kann.

Die Reduktion von **1b** in Gegenwart von Aceton beginnt mit der Photoreduktion des Ketons (Gl. 5) zu dem Ketyl-Radikal **5**, das entsprechend den Gl. (3) und (4) das Imid **1b** in das Amin **2b** überführt.



Auch hier steigt die Quantenausbeute (Tab. 2) mit abnehmender Konzentration an **1b** an, weil die Wasserstoff-Abstraktion durch Aceton im Triplettzustand gegenüber der Desaktivierung durch **1b** begünstigt wird. Der Konzentrationseffekt ist weniger ausgeprägt als beim Benzophenon. Das dürfte darauf beruhen, daß die Disproportionierung von **5** zu Aceton und Isopropylalkohol¹⁸⁾ an Bedeutung gewinnt.

Photoreduktion in Gegenwart von Acetophenon

Da auch Acetophenon durch Wasserstoffdonatoren photoreduzierbar ist^{17,19)}, sollte man annehmen, daß **1b** in Gegenwart dieses Ketons mit vergleichbarer Quantenausbeute reduziert wird wie beim Zusatz von Benzophenon oder Aceton. Die Quantenausbeute (Tab. 2) ist jedoch etwa 8mal kleiner.

Vermutlich ist der Reduktion von **1b** die Rückreaktion **2b** \rightarrow **1b** überlagert²⁰⁾. Zum Beweis wurde eine Lösung von Acetophenon, Imid **1b** und dem *N*-deutერიerten Amin **2b** (**10**) in Isopropylalkohol-OD mit 313 m μ -Licht bestrahlt, das zu 75% von Acetophenon absorbiert wurde. Falls Acetophenon im Triplettzustand bevorzugt Wasserstoff aus der Benzylstellung von **10** abstrahiert, müßten die Radikale **11** und **12** entstehen (Gl. 6). **11** tauscht das Proton der Hydroxylgruppe sofort gegen Deuterium aus. Das dabei entstehende Radikal **13** dürfte analog zu den Ketylen **4** und **5** das Azomethin **1b** zu **12** reduzieren (Gl. 7). **12** disproportioniert schließlich zu **14** und **1b** (Gl. 8).

Insgesamt sollte man also Deuterium-Inkorporation in das Amin **10** unter Bildung von **14** beobachten. Aus einer massenspektrometrischen Analyse und der Zahl der absorbierten Lichtquanten ließ sich die Quantenausbeute für den Deuteriumeinbau nach den Gl. (6) bis (8) zu $\Phi = 0.09$ berechnen.

¹⁸⁾ A. Beckett und G. Porter, Trans. Faraday Soc. **59**, 2038 (1959).

¹⁹⁾ I. M. Kolthoff und W. E. Harris, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **18**, 161 (1946).

²⁰⁾ Oxydationen von Aminen durch Ketone im Triplettzustand wurden bereits beschrieben, vgl. S. G. Cohen und R. J. Baumgarten, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2996 (1965); S. G. Cohen und J. I. Cohen, ebenda **89**, 164 (1967); R. S. Davidson, Chem. Comm. [London] **1966**, 575.

Daß lichtangeregte Azomethine sich anders verhalten als Ketone, ist nicht verwunderlich, wenn man sich die unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen der beiden Stoffklassen vor Augen hält: Die für die Lichtreaktionen von Ketonen verantwortlichen p-Elektronen des Sauerstoffatoms²⁴⁾ fehlen dem Stickstoff des Imino-Chromophors, dessen n-Elektronen ein sp²-Hybrid bilden.

Herrn Professor Dr. Eugen Müller danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und für fruchtbare Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Für die Gaschromatogramme wurde eine 6 m lange, 3 mm dicke Säule mit 2% Silicon-Polymer SE 30 auf Chromosorb GAW DMCS mit Helium bei 175° verwandt. An dieser Säule verhielten sich die Retentionszeiten von Laurinalkohol zu Amin **2b** zu Azomethin **1b** wie 1 : 1.6 : 1.9. Als Lösungsmittel für die Bestimmung der Quantenausbeute diente Isopropylalkohol (Uvasol der Fa. Merck). Benzophenonimid (**1a**)²⁵⁾, Benzophenon-methylimid (**1b**)²⁶⁾ und Benzophenon-benzylimid (**1d**)²⁷⁾ wurden nach Lit.-Vorschriften hergestellt.

Benzophenon-n-butylimid (1c): 19.0 g (80 mMol) Dichlor-diphenyl-methan und 29.2 g (400 mMol) n-Butylamin werden 1 Stde. unter Rückfluß auf 100° erhitzt, wobei sich n-Butylamin-hydrochlorid kristallin abscheidet. Nach dem Erkalten filtriert man, wäscht mit Äther und destilliert nach Abdampfen des Äthers **1c** bei 122–124°/0.2 Torr. Ausb. 16.5 g (86%); n_D^{22} 1.5691.

C₁₇H₁₉N (237.4) Ber. C 86.03 H 8.07 N 5.90 Gef. C 86.04 H 7.95 N 5.89

*Benzophenon-cyclohexylimid (1e)*²⁸⁾: 5.0 g (21 mMol) Dichlor-diphenyl-methan werden mit 10.5 g (106 mMol) Cyclohexylamin 20 Min. auf 100° erhitzt. Das auskristallisierte Cyclohexylamin-hydrochlorid wäscht man mit Benzol aus, dampft das Benzol i. Vak. ab und destilliert den Rückstand. Sdp. 145–148°/0.2 Torr. Ausb. 4.8 g (88%), Schmp. 45–46° (Lit.²⁸⁾: 47–49°).

Reduktion von Azomethin 1b durch 4: 4.05 g (22 mMol) Benzophenon in 300 ccm absol. Äther werden unter reinem Stickstoff bei –40° mit 0.51 g (22 mg-Atom) Natrium 20 Stdn. gerührt. Das Natrium löst sich vollständig unter Bildung des schwarz-blauen Natrium-ketyls. Man tropft in 3 Min. unter Rühren 1.32 g (22 mMol) Eisessig in 10 ccm absol. Äther zu, wobei sich die Lösung schwach grün färbt. Sofort anschließend tropft man 2.15 g (11 mMol) **1b** in 10 ccm absol. Äther zu und rührt über Nacht bei –40°. Die Lösung wird mit 3 mal 5 ccm 5*n* HCl ausgezogen. Unverändertes **1b** hydrolysiert man durch einstdg. Rückflußkochen der wäßrigen Phase, wäscht mit Äther aus und macht mit 2*n* NaOH alkalisch. Nach Extraktion mit Äther und Trocknen über MgSO₄ wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Kugelfrohr bei 130° (Bad)/0.2 Torr destilliert: 0.22 g **2b** (10%).

Photoreduktionen

Die Bestrahlungen wurden mit dem 450 W-Brenner Nr. 679A-36 der Fa. Engelhard Hanovia, Inc., Newark, N. J., USA, in einer Tauchapparatur durchgeführt. Für die Belich-

²⁴⁾ H. E. Zimmerman, *Advances Photochem.* **1**, 183 (1963).

²⁵⁾ P. L. Pickard und T. L. Tolbert, *J. org. Chemistry* **26**, 4886 (1961).

²⁶⁾ C. R. Hauser und D. Ledwicer, *J. org. Chemistry* **24**, 46 (1959).

²⁷⁾ G. Reddelien, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **53**, 334 (1920).

²⁸⁾ M. Sommelet, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **184**, 1339 (1931).

tungen unter Zusatz von Aceton erwies sich ein Pyrex-Filter (Durchlässigkeit 80% bei 328 m μ und 10% bei 290 m μ) als zweckmäßig. Bei der Bestrahlung der Azomethine ohne Zusätze wurde ein Solidex-Filter (Durchlässigkeit 80% bei 322 m μ und 10% bei 280 m μ) verwandt. Die Reaktionslösungen wurden durch Einleiten von nachgereinigtem (alkalische Pyrogallol-Lösung und konz. Schwefelsäure) Reinststickstoff sauerstofffrei gehalten und gleichzeitig gerührt. Die durch Photoreduktionen hergestellten Hydrochloride wurden durch Misch-Schmp. mit authent. Proben und durch Vergleich der IR-Spektren identifiziert.

Methode A

Photoreduktion von Benzophenonimid (1a): 1.20 g **1a** in 120 ccm Isopropylalkohol werden 2 Stdn. bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird in 50 ccm Äther aufgenommen. Unter Umschütteln sättigt man mit HCl, wobei das Hydrochlorid von **2a** kristallin ausfällt. Nach 2 Stdn. im Kühlschrank werden die Kristalle abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. 1.16 g Hydrochlorid von **2a** (81%), Schmp. 288–290° (Zers.).

Methode B

Photoreduktion von Benzophenon-methylimid (1b): 1.20 g **1b** in 120 ccm Isopropylalkohol werden 4.5 Stdn. bestrahlt. Mit einer Vigreux-Kolonne (10 \times 1 cm) lassen sich 0.33 g Aceton (92%) abdestillieren. Man dampft den Isopropylalkohol ab, nimmt in Äther auf und zieht mit 3 mal 5 ccm 5*n* HCl aus. Durch Zusatz von Natronlauge wird alkalisch gemacht, wobei sich Methyl-benzhydryl-amin (**2b**) abscheidet. Die Emulsion äthert man aus und destilliert den Äther-Rückstand im Kugelrohr bei 130° (Bad)/0.2 Torr: 1.00 g (83%), Schmp. 39° (Lit.²⁹⁾: 40°). Ein Teil des Amins **2b** wird in Äther mit HCl als Hydrochlorid gefällt. Schmp. 238° (Zers.) (Äthanol/Äther) (Lit.²⁹⁾: 238°).

Bestimmung von Quantenausbeuten

Apparatur: Das Licht eines Quecksilber-Mitteldruckbrenners vom Typ TQ 81 der Quarzlampe-Gesellschaft Hanau, der auf eine optische Bank montiert war, wurde mit einer Quarzlinse auf ein Fenster (25 \times 8 mm) fokussiert, hinter dem sich das Reaktionsgefäß, eine 1.0-cm-Quarzküvette, befand. Der Küvettenhalter ließ sich thermostatisieren. Mit Hilfe eines eingebauten Magnetrührers konnte der Küvetteninhalt gerührt werden. Spannungsschwankungen des Stromnetzes wurden mit Hilfe eines Stabilisators ausgeschaltet. Zwischen die Linse und das Eintrittsfenster konnten wahlweise ein Interferenzfilter (Schott & Gen., Mainz) für die Isolierung von Licht der Wellenlänge 313 m μ und eine Filterkombination³⁰ für die Quecksilberlinie bei 265 m μ eingebaut werden. Der Quantenstrom wurde vor jedem Versuch mit einem Eisenoxalat-Aktinometer³¹) gemessen. Er betrug bei 265 m μ durchschnittlich 2.8×10^{14} quanta/sec und 2.7×10^{15} quanta/sec für 313 m μ . Licht der Wellenlänge 265 m μ wurde für die Bestrahlung von **1b** ohne Sensibilisator und für die Belichtung in Gegenwart von Benzol angewandt. Bei allen übrigen in Tab. 2 aufgeführten Sensibilisatoren wurde mit der Wellenlänge 313 m μ bestrahlt.

Durchführung der Messung: 3.5 ccm einer Lösung von **1b** (für die Konzentration vgl. Tab. 2), von 0.0054*m* Laurinalkohol und soviel Sensibilisator in Isopropylalkohol, daß mindestens 75% des eingestrahnten Lichts vom Sensibilisator absorbiert wird, werden in eine 1.0-cm-Quarzküvette gefüllt und zweimal nach der freeze-pump-thaw-Methode¹⁶) entgast. Bei der

²⁹⁾ Tab. 1, Fußnote^o).

³⁰⁾ I. c.⁹⁾, S. 730.

³¹⁾ C. G. Hatchard und C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. [London] A 235, 518 (1956).

anschließenden Bestrahlung rührt man magnetisch und hält auf 20°. Der Umsatz von **1b** wird mit Hilfe von Eichkurven aus der Absorption der belichteten Lösung bei 250 m μ berechnet. Die Menge des bei der Photoreduktion entstehenden Amins **2b** läßt sich aus den Flächen der im Gaschromatogramm auftretenden Peaks von **2b** und des Laurinalkohols (interner Standard) an Hand von Eichkurven berechnen. Die beiden analytischen Methoden führen zu den gleichen Ergebnissen, wenn der Umsatzgrad der Lichtreaktion unter 15% gehalten wird.

[215/67]