

Martin Fischer

Photochemische Reaktionen, II¹⁾

Photolytische Fragmentierungen von Benzhydryl- und Benzyl-aminen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

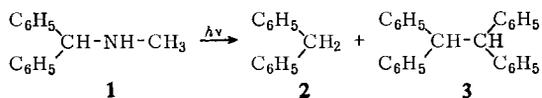
(Eingegangen am 8. August 1967)

Alkyl-benzhydryl-amine werden durch UV-Licht unter Wasserstoffwanderung in Diphenylmethan (**2**) und Azomethine gespalten. Voraussetzung für die Diphenylmethan-Bildung ist die Gegenwart eines α -ständigen Wasserstoffatoms im Alkylrest. Die Quantenausbeuten hängen von der Anzahl und der strukturellen Umgebung der α -H-Atome ab. Als Nebenprodukt findet man je nach der Viskosität des Lösungsmittels wechselnde Mengen 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan (**3**). Der Mechanismus der Photolyse wird beschrieben. Bei der Bestrahlung von Alkyl-benzyl-aminen entstehen Toluol und Bibenzyl.

Substituierte aromatische Verbindungen des Typs Ar—X—Y werden durch UV-Licht an der zum Benzolkern β -ständigen Bindung zwischen X und Y gespalten²⁾. Die Glieder X und Y der Seitenkette lassen sich in weiten Grenzen variieren. Ein neues Beispiel dieses Reaktionstyps stellt die im folgenden geschilderte Photolyse von Benzhydrylaminen und Benzylaminen dar.

Benzhydrylamine

Methyl-benzhydryl-amin (**1**) wird unter der Einwirkung von UV-Licht zu Diphenylmethan (**2**) reduziert. Je nach Lösungsmittel entstehen außerdem wechselnde Mengen 1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan (**3**) (vgl. Tab. 1). Um lichtinduzierte Folgereaktionen von **2** und **3**, deren UV-Absorption in Lage und Intensität derjenigen von **1** sehr ähnlich sind, einzuschränken, muß man die Bestrahlung schon vor dem vollständigen Umsatz von **1** abbrechen. Ein stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt läßt sich nicht isolieren.

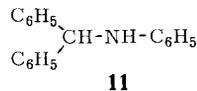
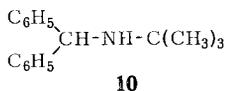
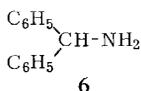


¹⁾ I. Mitteil.: M. Fischer, Chem. Ber. 100, 3599 (1967).

²⁾ Einige typische Vertreter der genannten Reaktion findet man bei T. J. Sworski, R. R. Hentz und M. Burton, J. Amer. chem. Soc. 73, 1998 (1951); G. Porter und M. W. Windsor, Nature [London] 180, 187 (1957); G. Porter und E. Strachan, Trans. Faraday Soc. 54, 1595 (1958); W. H. Laarhoven und T. J. H. Cuppen, Tetrahedron Letters [London] 1966, 5003; D. P. Kelly, J. T. Pinkey und R. D. G. Rigby, ebenda 1966, 5953; V. I. Stenberg, Organic Photochemistry, Vol. 1, S. 127, Herausgeber O. L. Chapman, Marcel Dekker, Inc., New York 1967.

Mechanismus der Diphenylmethan-Bildung

Die Bildung von Imiden bei der Belichtung von Benzhydrylaminen legt den Schluß nahe, daß Diphenylmethan (**2**) durch Spaltung der benzylständigen C—N-Bindung in **1**, **4** bzw. **8** und gleichzeitige oder anschließende Wanderung eines zum Stickstoff α -ständigen Wasserstoffatoms aus dem Alkyl- an den Diphenylmethyl-Rest entsteht. Nach dieser Vorstellung darf bei der Bestrahlung von Benzhydrylaminen, die neben dem benzylständigen H-Atom keinen weiteren Wasserstoff in α -Stellung besitzen, kein Diphenylmethan entstehen. Das trifft auch tatsächlich zu für die Amine **6**, **10**³⁾ und **11**.



Einfluß des Lösungsmittels auf die Quantenausbeute

In Tab. 2 sind die Quantenausbeuten für die Bildung von Diphenylmethan (**2**) aus **1** in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt. Offensichtlich hängt die Quantenausbeute nicht von der Qualität des Lösungsmittels als Wasserstoffdonator ab: Obwohl Wasserstoff wesentlich leichter aus Isopropylalkohol als aus tert.-Butylalkohol abstrahiert wird⁴⁾, entsteht **2** in beiden Lösungsmitteln mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Daher kommt eine Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel durch intermediäre Diphenylmethyl-Radikale nicht in Frage.

Tab. 2. Quantenausbeuten für die Bildung von Diphenylmethan (**2**) aus Methyl-benzhydryl-amin (**1**)

Lösungsmittel	Konzentration [10 ⁻² Mol/l]	Quantenausbeute [10 ⁻² Mol/Einstein]
Methanol	4.0	6.4
Isopropylalkohol	4.4	6.1
tert.-Butylalkohol	4.0	6.7
n-Hexan	4.1	3.9
Methanol + 1 m Benzol ^{a)}	4.3	8.2
Methanol + 0.23 m Aceton ^{b)}	4.2	5.8
Methanol + Luftzutritt	4.1	5.1

^{a)} 90% des Lichts von Benzol absorbiert.

^{b)} 90% des Lichts von **1** absorbiert.

Photolyse von Methyl-d₃-benzhydryl-amin

Bei der Belichtung von Methyl-d₃-benzhydryl-amin (**12**, 21% d₂, 79% d₃) in Methanol entsteht neben Tetraphenyläthan Monodeutero-diphenylmethan (**13**, 11% d₀, 89% d₁). Durch Vergleich des Massenspektrums⁵⁾ mit demjenigen von authentischem

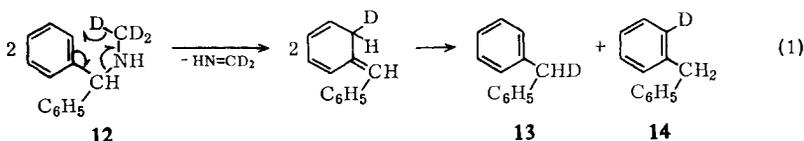
³⁾ Bei langer Bestrahlung von **10** entsteht neben **3** als Hauptprodukt eine geringe Menge Diphenylmethan (vgl. Tab. 1).

⁴⁾ D. S. Kendall und P. A. Leermakers, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2766 (1966).

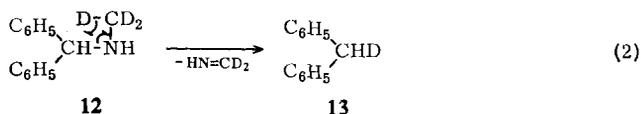
⁵⁾ Der starke Peak bei *m/e* 91, den man einem Benzyl- (oder Tropylium)-Ion zuschreiben kann, wird im Spektrum von **13** überraschenderweise nur zu 60% nach *m/e* 92 verschoben. Daher ist der Peak bei *m/e* 91 teilweise auf ein Umlagerungsprodukt zurückzuführen.

Diphenylmethan-d₁ (**13**) und aufgrund des NMR-Spektrums ergibt sich, daß das Deuterium ausschließlich in der Benzylstellung steht.

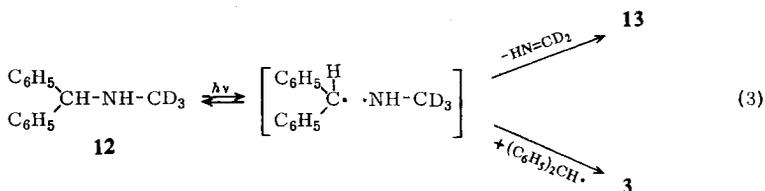
Damit scheidet eine zur Norrish-Typ-II-Umlagerung von Carbonylverbindungen analoge Wasserstoffwanderung über einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand (Gl. 1) für die Diphenylmethan-Bildung aus, weil neben **13** das kern-deutериerte Produkt **14** zu erwarten wäre.



Im Einklang mit der ausschließlichen Bildung von **13** aus **12** steht die Formulierung eines viergliedrigen Übergangszustands (Gl. 2). Gl. (2) gibt jedoch keine Erklärung dafür, daß das Mengenverhältnis von **2** und **3** von der Viskosität des Lösungsmittels abhängt (Tab. 1). Beim Übergang von Benzol oder Methanol zu den relativ viskosen Lösungsmitteln Isopropylalkohol oder tert.-Butylalkohol sinkt die Ausbeute an **3** zugunsten von **2** stark ab (Tab. 1).



Der Lösungsmittelleffekt läßt sich mit der Bildung eines Radikalpaares innerhalb eines Lösungsmittelkäfigs deuten. Während viskose Lösungsmittel die Wasserstoffübertragung vom Stickstoff- auf das Diphenylmethyl-Radikal begünstigen, wird das Radikalpaar in dünnflüssigen Lösungsmitteln leichter getrennt, so daß durch Zusammenstoß zweier Diphenylmethyl-Radikale Tetraphenyläthan (**3**) entsteht.



Die niedrigen Quantenausbeuten für die Diphenylmethan-Bildung aus **1** (Tab. 2) weisen darauf hin, daß nicht jedes absorbierte Lichtquant zur Spaltung der C–N-Bindung führt und daß das intermediäre Radikalpaar teilweise zu **12** rekombiniert (Gl. 3). Beide Faktoren lassen sich in gewissen Grenzen variieren.

Bei einer Sensibilisierung der Photolyse durch Benzol steigt die Quantenausbeute um 28% an (Tab. 2), d. h. der für die Bindungsspaltung verantwortliche Anregungszustand wird auf dem Wege einer Energieübertragung mit etwas höherer Quantenausbeute erreicht als bei direkter Lichtanregung.

Der zweite Faktor, die Rekombination des Radikalpaares, läßt sich durch die konkurrierende Wasserstoffübertragung auf das Diphenylmethyl-Radikal beeinflussen. Je mehr α -Wasserstoffatome von dem Stickstoffradikal angeboten werden und

je leichter abspaltbar diese sind, desto höher ist die Quantenausbeute für die Bildung von **2** (vgl. Tab. 3). Aus der letzten Spalte der Tab. 3 ist ersichtlich, daß das Reaktivitätsverhältnis von primären zu sekundären zu tertiären α -H-Atomen sich wie 1 : 2.1 : 2.7 verhält.

Tab. 3. Quantenausbeuten für die Bildung von Diphenylmethan (**2**) aus verschiedenen Benzhydrylaminen in Methanol

R	$(C_6H_5)_2CHN \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$	Konzentration [10^{-2} Mol/l]	Φ [10^{-2} Mol/ Einstein]	$\frac{\Phi}{Z_H} \cdot 10^{-2a)}$
H	H	4.0	< 1	
H	CH ₃	4.0	6.4	2.1
CH ₃	CH ₃	3.9	14.0	2.3
H	C ₂ H ₅	3.8	9.0	4.5
H	CH(CH ₃) ₂	3.5	5.6	5.6
H	CH(C ₆ H ₅) ₂	1.4 ^{b)}	6.1	6.1
H	C(CH ₃) ₃	3.4	< 1	
H	C ₆ H ₅	3.1	< 1	

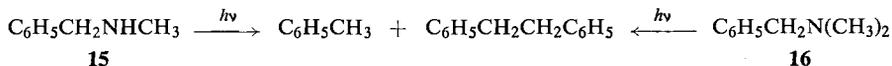
a) Z_H = Anzahl der α -ständigen H-Atome in den Substituenten **R** und **R'**.

b) In Isopropylalkohol.

Tab. 2 zeigt, daß die Quantenausbeute für die Bildung von **2** aus **1** weder durch Aceton noch durch Sauerstoff nennenswert beeinflusst wird. Würde die Photolyse von **1** über den Triplettzustand verlaufen, so wäre in beiden Fällen eine starke Erniedrigung der Quantenausbeute zu erwarten⁶⁾. Für die Spaltung der benzylständigen Bindung ist somit der angeregte Singulettzustand verantwortlich⁷⁾. Die Sensibilisierung durch Benzol ist daher als Übertragung von Singulettenergie aufzufassen.

Benzylamine

Die zum aromatischen Kern benzylständige C—N-Bindung wird auch dann durch Licht gespalten, wenn sie nur durch einen Phenylrest gelockert wird. Bei der Photolyse von Methyl-benzyl-amin (**15**) oder Dimethyl-benzyl-amin (**16**) entstehen, wie zu erwarten, Toluol und Bibenzyl. Die Quantenausbeute für die Toluolbildung aus **15** ist in Äther 0.085.



Eine Photolyse der benzylständigen Bindung wird nicht beobachtet, wenn man den Stickstoff der Benzhydrylamine durch Kohlenstoff oder Sauerstoff ersetzt. Bei der Bestrahlung von **17** oder **18** entsteht kein Diphenylmethan.



⁶⁾ Die Triplettenergie von **1** ist nicht bekannt; der Wert dürfte jedoch demjenigen von Toluol (83 kcal/Mol; *D. F. Evans*, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 2753) sehr ähnlich sein. Die Triplettenergie von Aceton liegt zwischen 75 und 80 kcal/Mol (*R. F. Borkmann* und *D. R. Kearns*, *J. chem. Physics* **44**, 945 (1966)).

⁷⁾ Ein schwingungsangeregter Grundzustand, der sich aufgrund der experimentellen Daten nicht ausschließen läßt, wird wahrscheinlich durch Stöße deaktiviert, bevor eine Bindungsspaltung eintritt.

Herrn Professor Dr. Eugen Müller danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit. Der Görres-Gesellschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für 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 50° (Bestimmung von Toluol) und bei 150° (Bestimmung von Diphenylmethan) verwandt. Die Retentionszeiten von Methylcyclohexan zu Toluol verhielten sich wie 1:1.3 und diejenigen von Cyclododecan zu Diphenylmethan wie 1:1.3. Benzhydrylamin (6)⁸⁾, Methyl-benzhydryl-amin (1)⁹⁾, Äthyl-benzhydryl-amin⁹⁾, Isopropyl-benzhydryl-amin¹⁰⁾, Cyclohexyl-benzhydryl-amin (8)¹¹⁾, Dimethyl-benzhydryl-amin¹²⁾, Benzhydrylanilin (11)¹³⁾, Dibenzhydrylamin (4)¹⁴⁾, Äthyl-benzhydryl-äther (18)¹⁵⁾ und Diphenylmethan- α -d₁ (13)¹⁶⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

tert.-Butyl-benzhydryl-amin (10): 5.0 g (19 mMol) *Benzhydrylbromid* und 5.0 g (68 mMol) *tert.-Butylamin* werden 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich *tert.-Butylaminhydrobromid* abscheidet. Nach dem Erkalten filtriert man, wäscht mit Äther und zieht das Filtrat mit 2*n* NaOH aus. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und abgedampft. 3.65 g (79%) 10, Schmp. 52–53° (Methanol/Wasser).

C₁₇H₂₁N Ber. C 85.30 H 8.84 N 5.85 Gef. C 85.63 H 8.97 N 5.78

Benzaldehyd-[methyl-d₃-imid]: 570 mg (14.2 mMol) *Natriumhydroxid* in 2 ccm Wasser werden in eine Lösung von 1.0 g (14.2 mMol) *Methylamin-d₃-hydrochlorid* in 1 ccm Wasser getropft. Man setzt bei 10° 1.30 g (12.3 mMol) *Benzaldehyd* in 30 ccm Benzol zu, läßt 1 Stde. stehen und kocht am Wasserabscheider, bis kein Wasser mehr übergeht (ca. 3 Stdn.). Nach Trocknen über MgSO₄ destilliert man i. Vak.; Sdp.₁₂ 65°, Ausb. 71%.

Methyl-d₃-benzhydryl-amin (12) wird durch Grignard-Synthese⁹⁾ aus dem vorstehend beschriebenen *Azomethin* und *Phenylmagnesiumbromid* hergestellt.

Photolysen

Für die Bestrahlungen diente der 450 W-Brenner Nr. 679 A-36 der Fa. Engelhard Hanovia, Inc., Newark, N. J., USA. Für die Belichtungen in Benzol wurde ein Corexfilter (Durchlässigkeit 80% bei 310 m μ und 10% bei 270 m μ) verwandt, für alle anderen Lösungsmittel ein Vycorfilter (Durchlässigkeit 80% bei 275 m μ und 10% bei 225 m μ). Durch Einleiten von nachgereinigtem (alkalische Pyrogallol-Lösung und konz. Schwefelsäure) Reinststickstoff wurden die Reaktionslösungen sauerstofffrei gehalten und gleichzeitig gerührt.

Methyl-benzhydryl-amin (1): 1.20 g 1 in 120 ccm Isopropylalkohol werden 1 Stde. bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels nimmt man in Äther auf und schüttelt mit 5*n* HCl aus. Die äther. Phase wird über MgSO₄ getrocknet und der Abdampfrückstand in

8) H. Najer, P. Chabrier und R. Giudicelli, Bull. Soc. chim. France **1959**, 352.

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

10) M. M. C. De Leeuw, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **30**, 239 (1911).

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

12) S. W. Kantor und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4122 (1951).

13) G. W. H. Cheeseman, J. chem. Soc. [London] **1957**, 115.

14) C. R. Hauser, W. R. Brasen, P. S. Skell, S. W. Kantor und A. E. Brodhag, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1653 (1956).

15) N. T. Farinacci und L. P. Hammet, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2542 (1937).

16) H. H. Hart und R. E. Crocker, J. Amer. chem. Soc. **82**, 418 (1960).

5 ccm heißem Äthanol aufgenommen. Nach 1 Stde. im Kühlschrank filtriert man 43 mg (5%) *1.1.2.2-Tetraphenyl-äthan* (**3**) vom Schmp. 206° (Lit.¹⁷⁾: 209°) ab. Durch Vakuumdestillation werden aus dem Filtrat 420 mg (47%) *Diphenylmethan* (**2**) isoliert. Aus der wäßr. Phase lassen sich durch Zusatz von 2*n* NaOH, Ausschütteln mit Äther und Vakuumdestillation 150 mg **1** zurückgewinnen. Die Bestrahlungen in Methanol und in tert.-Butylalkohol werden nach der gleichen Vorschrift durchgeführt. Bei der Verwendung von thiophenfreiem Benzol als Lösungsmittel muß wegen der geringeren Lichtdurchlässigkeit des Corexfilters 3 Stdn. lang belichtet werden. Analog **1** werden auch *Dimethyl-benzhydryl-amin* und *tert.-Butyl-benzhydryl-amin* (**10**) behandelt.

Cyclohexyl-benzhydryl-amin (**8**): 1.20 g **8** werden in 120 ccm thiophenfreiem Benzol 3 Stdn. bestrahlt. Man setzt einige Tropfen einer äthanol. *Chlorwasserstoff*-Lösung zu und läßt 1 Stde. stehen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels lassen sich i. Wasserstrahlvak. 90 mg (20%) *Cyclohexanon* abdestillieren. **2** und **3** werden nach der vorsteh. Vorschrift für die Bestrahlungsprodukte von **1** isoliert.

Dibenzhydrylamin (**4**): 1.0 g **4** werden in 120 ccm absol. Äther 45 Min. bestrahlt, auf 30 ccm eingeengt und 3 mal mit 10 ccm 5*n* HCl ausgezogen. Aus der organischen Phase lassen sich nach der Vorschrift für die Photolyse von **1** 145 mg (35%) *Diphenylmethan* (**2**) und 40 mg (10%) *Tetraphenyläthan* (**3**) isolieren. Die wäßr. Phase wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers destilliert man i. Vak. (0.2 Torr, 120° Bad) 150 mg (33%) *Benzhydrylamin* (**6**) ab. Aus dem Rückstand werden chromatographisch (Al₂O₃/Benzol) 140 mg **4** zurückgewonnen.

850 mg **4** in 120 ccm Benzol werden 2 Stdn. bestrahlt. Nach Abdampfen des Benzols lassen sich durch fraktionierte Vakuumdestillation 87 mg (26%) **2** und 40 mg (11%) *Benzophenonimid* (**5**) isolieren. Wie vorstehend werden außerdem 50 mg (15%) **3** und 160 mg **4** gewonnen.

Methyl-benzyl-amin (**15**): 1.2 g **15** werden in 120 ccm absol. Äther 80 Min. bestrahlt. Man engt auf 30 ccm ein und schüttelt mit 2*n* HCl aus. Nach Trocknen über MgSO₄ trennt man den Äther über eine Vigreux-Kolonne (10 × 1 cm) ab und destilliert 145 mg *Toluol* (18%) bei Normaldruck und 290 mg (36%) *Bibenzyl* i. Vak. Aus der wäßr. Phase lassen sich durch Zusatz von Natronlauge, Ausschütteln mit Äther und Destillation 135 mg **15** zurückgewinnen.

Dimethyl-benzyl-amin (**16**): Nach der vorstehenden Vorschrift erhält man *Toluol* und *Bibenzyl* in Ausbeuten von 16 bzw. 42%.

Bestimmung von Quantenausbeuten

Für die Bestrahlungen diene der Quecksilber-Niederdruck-Brenner NK 3/12 der Quarzlampen Gesellschaft Hanau, der die Wellenlänge 254 m μ ausstrahlt. Der in das Reaktionsgefäß eintretende und mit einem Eisenoxalat-Aktinometer¹⁸⁾ gemessene Quantenstrom betrug 7.9×10^{15} quanta/sec.

3.5 ccm einer Lösung des *Benzhydryl*- bzw. *Benzylamins* (für die Konzentrationen vgl. Tab. 2 und 3) und eines internen Standards (*Cyclododecan* für die Bestimmung von *Diphenylmethan* und *Methylcyclohexan* für diejenige von *Toluol*) werden in eine 1.0-cm-Quarzküvette gefüllt und zweimal nach der freeze-pump-thaw-Methode¹⁹⁾ entgast. Unter magnetischem Rühren bestrahlt man 240 Min. bei 20°. An Hand von Eichkurven läßt sich aus den Flächen der im Gaschromatogramm auftretenden Peaks die Menge des Reaktionsprodukts berechnen.

17) A. Zougouenny, Liebigs Ann. Chem. **184**, 174 (1877).

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

19) S. G. Cohen, S. Orman und D. A. Laufer, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3905 (1962). [362/67]