

MECHANISMUS DER PHOTO-UMLAGERUNG VON BENZYLARYLEETHERN

Hans-Joachim TIMPE^a, Reinhard DIETRICH^a, Jürgen BÜCKELMANN^a, Ingrid FRIEDEL^a,
Horst BÖGEL^a und Günther HAUCKE^b

^a Sektion Chemie, Technische Hochschule "Carl Schorlemmer", 42 Merseburg, DDR und

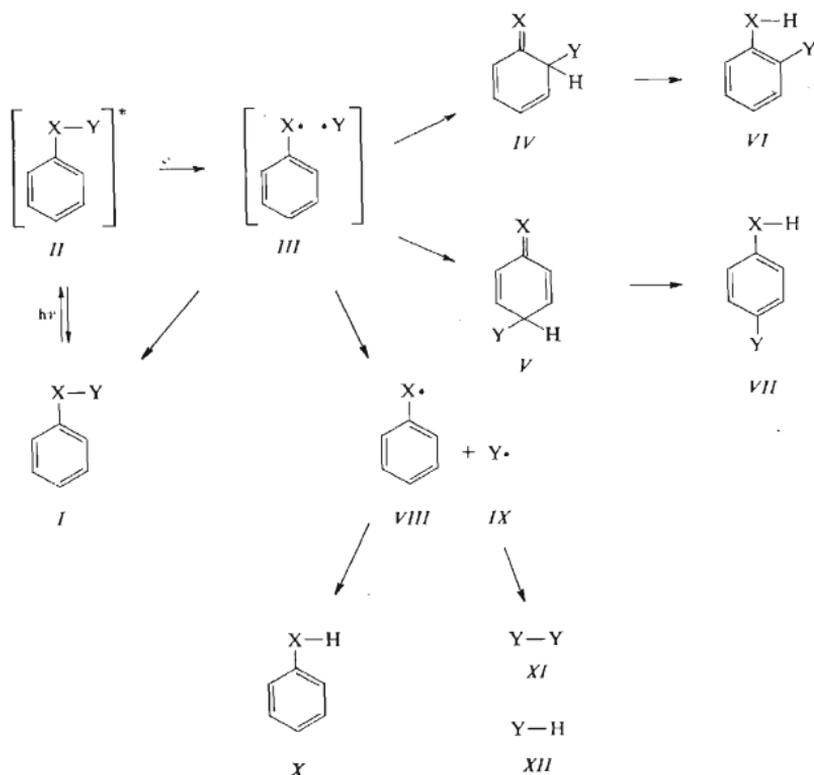
^b Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität, 69 Jena, DDR

Eingegangen am 30. Juli 1979

Aus Absorptions- und Emissionsspektren konnten die E_S - und E_T -Werte einiger Benzylarylether bestimmt werden. Die Photo-Claisen-Umlagerung dieser Ether erfolgt aus dem S_1 -Zustand, wie durch Sensibilisierungs- und Löschexperimente mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bzw. Diacetyl bewiesen wurde. Bei der Photolyse werden primär Benzyl- und Phenoxyradikale gebildet, deren Entstehen durch Spin-Trapping-Experimente bewiesen wurde. Die Spaltung der Ether geschieht mit hohen Quantenausbeuten, die wenig von Substituenten sowohl im Phenoxy- als auch im Benzylteil der Ether beeinflusst werden. In protischen Lösungsmitteln steigen die Werte geringfügig an. Die Quantenausbeuten für die Reaktionsprodukte wurden ebenfalls bestimmt; deren Summe ergibt die Größe für den Etherabbau. Die Produktverteilung bei der Photolyse einiger *p*-substituierter Ether legt nahe, daß die Benzylradikale auch in *p*-Stellung der Phenoxyradikale angreifen. Es wird ein allgemeiner Mechanismus diskutiert und kinetisch modelliert. Dadurch werden die Geschwindigkeitskonstanten einiger Teilschritte zugänglich und wahrscheinlich gemacht, daß die Radikale auch zum Ether rekombinieren.

Die photochemischen Reaktionen von aromatischen Verbindungen der allgemeinen Struktur *I* lassen sich durch die im Schema 1 dargestellten Reaktionsschritte zusammenstellen: Nach der Anregung erfolgt im S_1 -Zustand die Dissoziation der X-Y-Bindung, wobei zunächst ein Lösungsmittelkäfig *III* entsteht. Durch Additionsreaktionen im Käfig werden die Cyclohexadienone *IV* und *V* gebildet, die anschließend die stabileren X-H-Tautomere *VI* und *VII* liefern. Nach der Diffusion aus dem Käfig reagieren die freien Radikale *VIII* und *IX* überwiegend durch H-Abstraktion mit dem Lösungsmittel. Dieser prinzipielle Mechanismus wurde inzwischen für zahlreiche Verbindungsklassen bewiesen oder zumindestens plausibel gemacht¹⁻⁵. Benzylarylether besitzen ebenfalls die allgemeine Struktur *I* und ergeben bei der Photolyse auch Produkte, die nach dem angegebenen Mechanismus zu erwarten sind. Im Falle des Benzylphenylethers *XIIIa* sind dies: *o*-Benzylphenol *VIa*, *p*-Benzylphenol *VIIa*, Phenol *Xa* und Dibenzyl *XIa*⁴⁻⁸. Wesentliche Detailfragen der Produktbildung sind aber bisher ebenso wie bei anderen aromatischen Ethern⁹⁻¹³ nicht hinreichend geklärt. Das betrifft insbesondere den reaktiven Anregungszustand, das Auftreten

von Radikalen, die Quantenausbeuten und deren Abhängigkeit von Substituenten- und Medieneinflüssen.*



SCHEMA 1

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

Natur des reaktiven Anregungszustandes. Um die Frage zu beantworten, aus welchem Anregungszustand heraus die Photodissoziation erfolgt, wurden Sensibilisierungsversuche durchgeführt. Dazu ist die Kenntnis der Singulett- und Triplettenergien notwendig, die aus spektroskopischen Untersuchungen zugänglich sind.

Die absorptions- und emissionspektroskopischen Daten der Benzylarylether XIIIa-i sind in Tabelle I zusammengestellt.

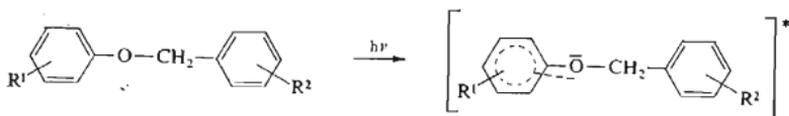
* Während der Abfassung dieser Arbeit wurden Ergebnisse der Photolyse von Allylarylethern veröffentlicht, die gültige Auskunft über einige angeschnittene Fragen geben¹⁴.

TABELLE I
Absorptions- und Fluoreszenzdaten, Singulettenergien, natürliche und wahre Lebensdauern^a von Benzylarylethern XIII

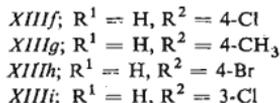
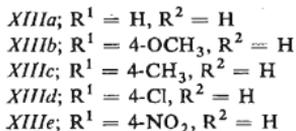
Verbindung	λ_{max} , nm (lg ϵ)		λ_{max}^f , nm CH ₃ OH	MCH ^b	$\mu_f \cdot 10^2$ CH ₃ OH	E_s [kJ mol ⁻¹]	$\tau_n \cdot 10^8$ [s]	$\tau_w \cdot 10^9$ [s]
	CH ₃ OH	Hexan						
XIIIa	265 (3,13)	265 (3,20)	294	293	3,6	427,0	4,2	1,5
	272 (3,23)	271 (3,30)						
	277 (3,15)	278 (3,26)						
XIIIb	289 (3,50)	288 (3,49)	317	315	2,5	395,6	3,2	0,8
	292 (3,47)	293 (3,47)						
	299 (3,37)	299 (3,37)						
XIIIc	280 (3,19)	281 (3,34)	300	300	—	419,9	3,5	—
	286 (3,11)	287 (3,28)						
	275 (3,11)	276 (3,13)						
XIII d	282 (3,22)	281 (3,24)	302	300	—	412,8	3,6	—
	289 (3,14)	289 (3,20)						
	307 (3,12)	294 (3,12)						
XIIIe	266 (3,17)	265 (3,18)	292	—	0	—	—	—
	272 (3,27)	271 (3,30)						
	278 (3,20)	279 (3,26)						
XIII f	265 (3,25)	266 (3,25)	—	291	—	427,5	3,5	—
	271 (3,24)	271 (3,36)						
	278 (3,26)	278 (3,29)						
XIII g	265 (3,22)	266 (3,24)	293	293	—	427,0	—	—
	272 (3,32)	272 (3,35)						
	278 (3,27)	278 (3,29)						
XIII h	266 (3,12)	266 (3,33)	292	—	—	426,2	—	—
	272 (3,21)	270 (3,29)						
	278 (3,14)	277 (3,29)						

^a Berechnet aus den spektroskopischen Daten; ^b Methylcyclohexan.

Die Absorption bei ca. 270 nm kann dem $S_0 \rightarrow S_1(\pi, \pi^*)$ -Übergang zugeordnet werden. Dies folgt vor allem aus dem Extinktionskoeffizienten dieser Absorptionsbande und der Substituentenabhängigkeit. Dieser Substituenteneinfluß läßt sich durch das folgende Modell veranschaulichen:



XIIIa-i



Die Lichtanregung ist mit einer Beteiligung der n-Elektronen des Ether-O-Atoms verbunden, was letztlich zu einem Ladungstransfer führt; vgl. auch². Damit im Einklang steht, daß nur die Substituenten R^1 im Phenoxyteil die Lage des Absorptionsmaximums beeinflussen. Auch die Lösungsmittelabhängigkeit, die nur im Falle ausgeprägt elektronisch wirkender Substituenten deutlich meßbar ist, spricht für das angenommene Modell. Analog sind die Verhältnisse offenbar bei den Fluoreszenzeigenschaften der Ether XIII. Die Lage der Fluoreszenzmaxima und auch die Quantenausbeuten entsprechen denen anderer aromatischer Ether^{2,15}.

Aus der Überlappung der normierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren können die Singulettenergien E_s für die Ether XIII abgeschätzt werden; vgl. Tabelle I. Mit Hilfe von Spolskij-Spektren in Hexan bei 77 K ist für den Benzylphenylether XIIIa der E_s -Wert zu $430,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmbar. Er steht mit der aus den Absorptions- und Emissionsspektren erhaltenen Größe ($427,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) in guter Übereinstimmung. Auch für die E_s -Werte ist wieder die bereits diskutierte Substituentenabhängigkeit nachweisbar: nur Substituenten im Phenoxyteil der XIII erniedrigen die Singulettenergie. Die Triplettenergien einiger Benzylarylether XIII wurden mit Hilfe von Phosphoreszenzspektren und $S_0 \rightarrow T_1$ -Spektren ermittelt. Die Werte sind in Tabelle II zusammengestellt und stimmen mit denen anderer aromatischer Ether gut überein¹⁶.

Mit den so ermittelten Daten können folgende Schlußfolgerungen getroffen werden: 1) Verläuft die Photo-Claisen-Umlagerung des Benzylarylethers XIIIa aus dem S_1 -Zustand, dann muß sie mit Stoffen, deren E_s -Wert $>430 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist, sensibilisierbar sein. 2) Erfolgt die Reaktion aus dem Triplettzustand, dann müßte sie auch durch Sensibilisatoren mit einem E_T -Wert $>334 \text{ kJ mol}^{-1}$ initiiert werden können.

Nach dem eben Gesagten wären aromatische Kohlenwasserstoffe für die Umlagerungsreaktion der Benzylarylether *XIII* geeignete *S*-Sensibilisatoren. Tatsächlich wird *XIIIa* in Benzol ($E_s = 445 \text{ kJ mol}^{-1}$), Toluol ($E_s = 442 \text{ kJ mol}^{-1}$) oder *p*-Xylol ($E_s = 431 \text{ kJ mol}^{-1}$) bei $\lambda = 254 \text{ nm}$ selbst unter solchen Bedingungen photolysiert, wo das Lösungsmittel das gesamte eingestrahle Licht absorbiert. Dabei entstehen die gleichen Produkte wie bei der Photolyse in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Dieser Befund ist nur mit einer $S_1 \rightarrow S_1$ -Sensibilisierung erklärbar.

TABELLE II

Triplettenenergien von Benzylarylethern *XIII* (in kJ mol^{-1})

Verbindung	Phosphoreszenzspektrum ^a	S_0 - T_1 -Spektrum ^b		
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	CCl_4
<i>XIIIa</i>	334	309	322	334
<i>XIIIb</i>	322	318	^c	^c
<i>XIIIc</i>	—	314	^c	^c
<i>XIIIe</i>	—	314	305	334
<i>XIIIh</i>	286	—	—	^c

^a Aufgenommen in Cyclohexan bei 77 K; ^b Konzentration an Ether *XIII* = 1 mol l^{-1} , Schichtdicke der Küvette = 10 cm; ^c keine Absorption.

TABELLE III

Sensibilisierung der Photolyse von Benzylphenylether *XIIIa* durch Benzol und Xylol ($C_{\text{Ether}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ (Benzol), $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ (Xylol); Cyclohexan; $\lambda = 254 \text{ nm}$; $T = 20^\circ\text{C}$)

C_{Donator} mol l^{-1}	Quantenausbeute Etherabbau		Q_A/Q_G^a	
	Benzol	<i>p</i> -Xylol	Benzol	<i>p</i> -Xylol
0	0,64	0,64	1,0	1,0
$5 \cdot 10^{-3}$	0,60	0,61	0,48	0,73
$1 \cdot 10^{-2}$	0,56	0,56	0,32	0,57
$2 \cdot 10^{-2}$	0,54	0,50	0,19	0,40
$3 \cdot 10^{-2}$	0,51	0,46	0,13	0,31
$4 \cdot 10^{-2}$	0,49	0,40	0,09	0,25

^a Q_A = vom Ether *XIIIa* absorbierte Lichtmenge; Q_G = Gesamtlichtmenge.

Zur quantitativen Untersuchung dieser sensibilisierten Reaktion wurden die scheinbaren Quantenausbeuten φ des Etherabbaus in Abhängigkeit von der Sensibilisatorkonzentration gemessen. Als Ether (A) diente *XIIIa*, als Donatoren (D) Benzol und *p*-Xylol. Die Photolysen wurden in Cyclohexan mit $\lambda = 254$ nm unter Sauerstoff-Ausschluß durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Interessant für Sensibilisierungen ist die Wirksamkeit der Energieübertragung γ (siehe¹⁷). Für unseren Fall (geringe Donatorkonzentration) gilt*

$$\gamma = k_{E1}[A][D^*]/Q_D \quad (1)$$

und nach Anwendung des Bodenstein-Prinzips auf die kurzlebigen Spezies

$$\gamma = k_{E1}[A]/(k_D + k_{E1}[A] + k_{DM}[D]) \quad (2)$$

$$1/\gamma = (k_D + k_{DM}[D])/k_{E1}[A] + 1. \quad (3)$$

Experimentell ist γ über die Quantenausbeute von A mit (φ) und ohne (φ_0) Donatorzusatz und dem vom Donator (Q_D) und Akzeptor (Q_A) absorbierten Teil des Gesamtquantenstromes (Q_G) zugänglich.

$$\gamma = (\varphi/\varphi_0 - Q_A/Q_G) Q_G/Q_D. \quad (4)$$

Eine der Gl. (3) entsprechende Korrelation ist in Abb. 1 dargestellt. Die Linearität der Korrelation zeigt, daß die experimentellen Ergebnisse nicht gegen eine Sensibilisierungsreaktion sprechen. Unter Verwendung¹⁸ von $k_D = 1,75 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ für Benzol und $k_D = 1,63 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ für *p*-Xylol erhält man

$$\text{Benzol: } k_{E1} = 5,1 \cdot 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (5)$$

$$k_{DM} = 4,1 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\textit{p}\text{-Xylol: } k_{E1} = 2,0 \cdot 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{DM} = 2,0 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Aus den k_{E1} -Werten, die mit denen analoger Sensibilisierungen übereinstimmen¹⁷⁻²¹, folgt, daß eine *S*-Sensibilisierung vorliegt, die im Gegensatz zur Selbstlöschung der Donatoren diffusionskontrolliert ist. Die Geschwindigkeitskonstante für die Eigenlöschung des *p*-Xylols ist offenbar mit einem größeren Fehler behaftet, denn sie ist größer als die Diffusionskonstante in Cyclohexan ($k_{diff} = 6,9 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

* k_{E1} = Geschwindigkeitskonstante der Energieübertragung $^1D \rightarrow A$; k_D = Desaktivierungskonstante von 1D ; k_{DM} = Geschwindigkeitskonstante der Exiplexbildung des Donators.

Die Photolyse der Benzylarylether *XIII* läßt sich mit Diacetyl effektiv löschen. In Übereinstimmung mit analogen Beispielen^{19,22}, nehmen wir hierfür eine diffusionskontrollierte S-S-Löschung an (E_S des Diacetyl: 236 kJ mol^{-1}). Aus der quantitativen Auswertung der Löschreaktion von *XIIIa* in Cyclohexan ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 20°C), konnten mit Hilfe der Stern-Volmer-Beziehung die folgenden Werte erhalten werden: Akzeptorkonzentration, bei der die Quantenausbeute des Etherabbaus auf die Hälfte erniedrigt wird $[A]_{1/2} = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$; Lebensdauer des angeregten Zustandes $\tau_w = 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ s}$; Löschkonstante $k_Q = 16 \text{ l mol}^{-1}$. Diese Größen belegen, daß der S_1 -Zustand des Benzylarylethers *XIIIa* gelöscht worden ist. Das folgt vor allem auch aus der guten Übereinstimmung des τ_w -Wertes mit dem aus spektroskopischen Messungen ermittelten (Tab. I).

Alle dargelegten Ergebnisse schließen nicht eindeutig aus, daß für die Photo-Claisen-Umlagerung der Benzylphenylether *XIII* deren T_1 -Zustand nicht in betracht kommt. Triplettensensibilisierungen für *XIIIa* sind im vorliegenden Fall infolge der energetischen Verhältnisse der S_1 - und T_1 -Zustände äußerst problematisch; es konnte kein Sensibilisator gefunden werden, dessen E_S -Wert $< 430 \text{ kJ mol}^{-1}$ und dessen E_T -Wert $> 334 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist. Am günstigsten liegt noch das System *p*-Methoxyphenylbenzylether *XIIIb* ($E_S = 395,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_T = 322 \text{ kJ mol}^{-1}$)/*m*-Methoxyacetophenon ($E_S = \sim 400 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_T = 304 \text{ kJ mol}^{-1}$)²³. Langzeitbestrahlungen dieses Systems in Cyclohexan unter Bedingungen, bei denen nur *m*-Methoxyacetophenon angeregt wird, führen lediglich zur Zersetzung des Sensibilisators. In chromatographisch nachweisbaren Mengen entsteht noch eine Verbindung, die nicht zu den Photolyseprodukten des Sensibilisators gehört, deren Struktur aber unklar ist. Vermutlich gehört die bisher nicht identifizierte Verbindung zu Produkten, die bei H-Abstraktionsreaktionen aromatischer Ketone mit Benzylarylethern *XIII* gebildet werden²⁴. Produkte der Claisen-Umlagerung von *XIIIb* konnten nicht gefunden werden. Auch beim Versuch, den Triplettzustand des *m*-Methoxyacetophenons

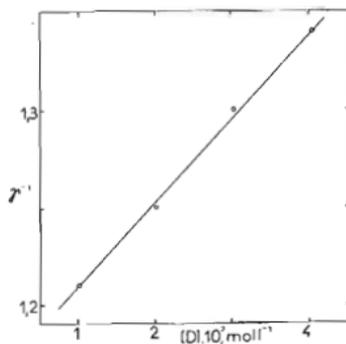


Abb. 1

Darstellung der Beziehung Gl. (3) für $D = \text{Benzol}$

Konzentration des Ethers *XIIIa* = $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $\lambda = 254 \text{ nm}$.

($\tau = 3 \cdot 10^{-4}$ s, Cyclohexan, 20°C) durch Benzylarylether *XIIIa* zu löschen, konnte kein Energieaustausch nachgewiesen werden.

Aus diesen Befunden kann man mit gewissen Einschränkungen schlußfolgern, daß die Photoumlagerung der Benzylarylether *XIII* aus dem S_1 -Zustand erfolgt. Das steht in Übereinstimmung mit kürzlich veröffentlichten Photo-CIDNP-Experimenten²⁵, widerspricht aber Ergebnissen japanischer Autoren^{10,11}, die eine S_1 -Sensibilisierung der Photolyse aromatischer Ether beschreiben. Ob die Spaltung der Ether *XIII* etwa aus einem heißen Grundzustand heraus erfolgt, kann nicht ausgeschlossen werden.

Im scheinbaren Widerspruch zur eben getroffenen Aussage steht, daß die Photolyse des Benzylphenylethers *XIIIa* bei polychromatischer Einstrahlung mit einer 125 W Hg-Mitteldrucklampe in sauerstoffgesättigtem Hexan oder 1-Propanol um den Faktor 2,5 verlangsamt wird, wobei außerdem das Produktverhältnis geändert wird bzw. neue Produkte auftreten. Neben den typischen Umlagerungsprodukten *o*- und *p*-Benzylphenol *VIa* und *VIIa* wird Benzaldehyd *IXX* und Benzoesäurephenylester *XX* gebildet, während Dibenzyl *XIa* oder Toluol nicht mehr entstehen. Auch die Phenolmenge ist geringer als in Sauerstoff-freien Lösungen. Das in kleinen Mengen nachweisbare *p*-Benzochinon deutet darauf hin, daß diese Ausbeuteerniedrigung auf Sekundärreaktionen beruht. Weiterhin konnten Peroxide nachgewiesen werden: in 1-Propanol-Wasserstoffperoxid, in Hexan ein nicht näher untersuchtes Peroxid. Diese Produkte sprechen dafür, daß neben der Photoumlagerung (Nachweis von *VIa* und *VIIa*) auch die Photolyse eines CT-Komplexes *XIV* zwischen *XIIIa* und Sauerstoff stattfindet. Ein CT-Komplex *XIV* zwischen Benzylphenylether *XIIIa* und Sauerstoff konnte spektroskopisch allerdings nicht eindeutig nachgewiesen werden. Bei aliphatischen Ethern wurde gefunden²⁶, daß solche Komplexe mit geringer Quantenausbeute (unter Stickstoff $\varphi = 0,85$; unter Sauerstoff $\varphi = 0,61$) zerfallen, woraus man die geringere Photolysegeschwindigkeit in sauerstoff-haltigen Lösungen

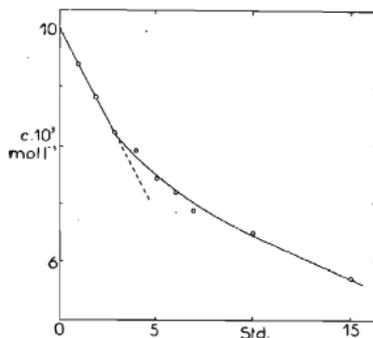
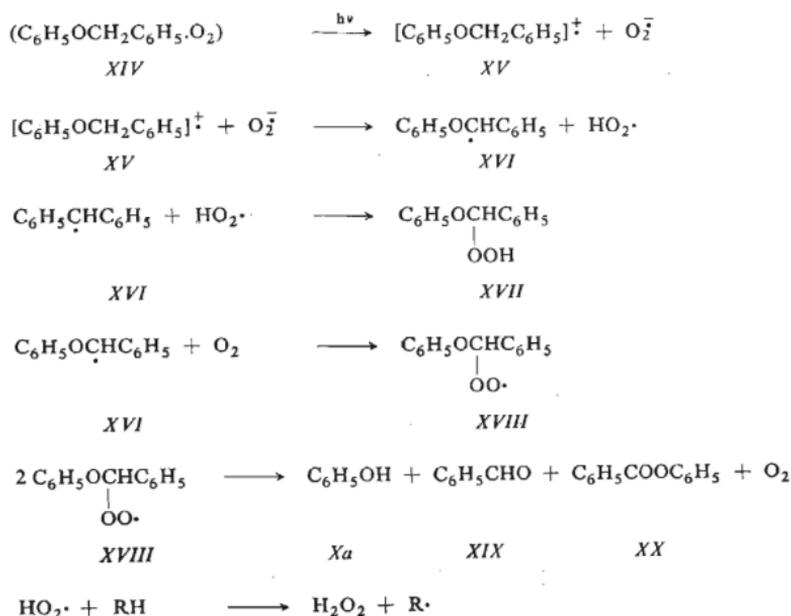


Abb. 2
Konzentrations-Zeit-Verlauf der Benzylphenyletherphotolyse
 $\lambda = 254$ nm; Cyclohexan; $T = 20^\circ\text{C}$; $I = 4,4 \cdot 10^{-7}$ Einstein min^{-1} .

ableiten kann. Die neu auftretenden Produkte *IXX*, *XX* und die Peroxide könnten mit Hilfe der im Schema 2 zusammengefaßten Reaktionen erklärt werden.



SCHEMA 2

Quantenausbeutebestimmungen. Zur Bestimmung der Quantenausbeute für die Umlagerung der Benzylarylether *XIII* wurde im jeweiligen sauerstoff-freien Lösungsmittel mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ (6 W Hg-Niederdrucklampe, Lichtintensität = $4,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol Quanten min}^{-1}$, 20°C) bei Totalabsorption gearbeitet (Konzentration der Ether *XIII* ca. $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$). Die Konzentrationsänderungen der Ether *XIII* wurden gaschromatographisch ermittelt.

Der Konzentrationszeit-Verlauf der Photolyse des Benzylarylethers *XIIIa* ist aus Abb. 2 ersichtlich. Die Quantenausbeute des Etherabbaus ändert sich bei längerer Bestrahlungszeit. Das ist mit der inneren Filterwirkung der entstehenden Produkte erklärbar, die bei der fortschreitenden Bestrahlung einen immer größeren Teil des Lichtes absorbieren. Das folgt vor allem aus dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung für die Etherphotolyse* (unter den angegebenen Bedingungen $k = 8,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in

* Im Blindversuch wurde gesichert, daß *p*-Benzylphenol *VIIa*, Phenol *Xa* und Dibenzyl *XIa* unter den beschriebenen Photolysebedingungen keine nennenswerten Konzentrationsänderungen erleiden.

Cyclohexan; $k = 12,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ in 1-Propanol), was mit analogen Beispielen übereinstimmt^{27,28}. Zur Bestimmung der wahren Quantenausbeute des Etherabbaus und der Produktquantenausbeuten müssen also möglichst geringe Umsetzungsgrade angestrebt werden, bei denen noch ein linearer Konzentrationszeit-Verlauf vorherrscht. Für den Benzylphenylether *XIIIa* wurde in Cyclohexan ein Wert von $\varphi = 0,64 \pm 0,04$ ermittelt. Von den Photolyseprodukten des Ethers *XIIIa* kann die Quantenausbeute des *p*-Benzylphenols *VIIa* ohne größere Schwierigkeiten bestimmt werden. *p*-Benzylphenol *VIIa* besitzt nämlich bei 286,5 nm ein Absorptionsmaximum, während die anderen Produkte dort nicht oder kaum absorbieren.

Bei 286,5 nm absorbiert Benzylphenylether *XIIIa* in Konzentrationen von $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Deshalb wurden die Konzentrationen von *VIIa* aus der Extinktionsdifferenz der Ausgangs- und Bestrahlungslösung ermittelt. Ein solches Vorgehen ist gerechtfertigt, wie ein Vergleich mit dickschichtchromatographischen Konzentrationsbestimmungen von *VIIa* beweisen. Beide Varianten liefern innerhalb der Fehlergrenze gleiche φ -Werte.

Auf diese Weise wurde in Cyclohexan für die *p*-Benzylphenolbildung eine Quantenausbeute $\varphi_p = 0,24 \pm 0,05$ bestimmt. Dieser Wert ist unabhängig von der Bestrahlungszeit innerhalb eines Umsetzungsgrades von 0–22% und in einem Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ unabhängig von der Ausgangskonzentration an *XIIIa*. Offensichtlich spielen also Komplexbildungen im Anregungszustand von *XIIIa* keine Rolle. Die Konzentration des anderen Umlagerungsproduktes – *o*-Benzylphenol *VIa* – konnte durch eine dickschichtchromatographische Trennung an neutralem Aluminiumoxid und anschließende Extinktionsmessung bei 278 nm ermittelt werden. Allerdings gelang eine befriedigend genaue Konzentrationsbestimmung erst bei Umsetzungsgraden des Ethers *XIIIa* von ca. 20%. Der Wert für die Quantenausbeute φ_o beträgt $0,30 \pm 0,05$. Mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln war eine genaue Konzentrationsbestimmung des Phenols *Xa* ebenfalls nur bei höheren Umsetzungsgraden (ca. 25%) möglich. Dabei wurde eine Quantenausbeute $\varphi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,10 \pm 0,03$ bestimmt.

Lösungsmittelabhängigkeit. Aus dem im Schema 1 dargestellten allgemeinen Reaktionsmechanismus folgt, daß die Quantenausbeute der Etherphotolyse und auch die Produktverteilung vom Lösungsmittel beeinflussbar sein sollten; vgl. analoge Untersuchungen an ähnlichen Systemen^{2,3,10,12,29}. Um dies zu überprüfen, wurden die φ -Werte für den Abbau des Benzylphenylethers *XIIIa* und der *p*-Benzylphenolbildung bestimmt. Sie sind in Tabelle IV zusammengestellt. Aus diesen Ergebnissen geht keine eindeutige Abhängigkeit der Quantenausbeuten von der Viskosität des Lösungsmittels hervor. Das spricht eigentlich nicht für einen Lösungsmittelkäfig, denn dann sollte der φ_p -Wert stärker beeinflusst werden. Diese Aussage wird beim Vergleich der Quantenausbeuten für Hexan und Cyclohexan besonders deutlich; bei diesen chemisch ähnlichen Lösungsmitteln müßte die wesentlich höhere Viskosität des Cyclohexans zu verstärkter Bildung an Umlagerungsprodukten führen. Die in Tabelle V enthaltenen Ergebnisse werden durch Bestimmung der Phenol- ausbeuten

bei höheren Umsetzungsgraden und polychromatischer Einstrahlung (125 W Hg-Mitteldrucklampe; Quarzapparatur) bestätigt. Mit Ausnahme von Methanol und Ethanol ($\eta^{20} = 1,19$ cP), in denen die Phenolbildung geringer ist, entstehen in 1-Propanol ($\eta^{20} = 2,20$ cP), 2-Propanol, 2-Methyl-2-propanol ($\eta^{25} = 2,95$ cP), Hexan und Cyclohexan etwa gleiche Phenolmengen. Signifikant sind die erhöhten Quantenausbeuten in Methanol und in Eisessig. Das ist offenbar nicht darauf zurückzuführen, daß das Lösungsmittel den S_0 - oder S_1 -Zustand des Benzylphenylethers *XIIIa* beeinflusst. Absorptions- und Fluoreszenzdaten von *XIIIa* werden nämlich wenig vom Lösungsmittel verändert (Tab. I) und auch IR-spektroskopisch waren kaum H-Brückenbindungen zu Phenylethern nachweisbar³⁰. Die Ursache des gefundenen Lösungsmittleinflusses kann mit dem vorliegenden Material noch nicht angegeben werden. Möglicherweise wird er durch eine Behinderung der Rekombination der Radikale in 3 zum Benzylphenylether *XIIIa* hervorgerufen.

Substituenteneinflüsse

Substituenten können die Etherphotolyse durch Besetzung von Umlagerungspositionen und durch elektronische Effekte beeinflussen. Dabei ist zu erwarten, daß

TABELLE IV

Quantenausbeuten des Abbaus von Benzylphenylether *XIIIa* (φ) und der Bildung des *p*-Benzylphenols *VIIa* (φ_p) in verschiedenen Lösungsmitteln ($C_{\text{Ether}} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹; $\lambda = 254$ nm; $T = 20^\circ\text{C}$)

Lösungsmittel	φ	φ_p	φ/φ_p	η^{20} cP	DK
Hexan	0,55 ± 0,05	0,26 ± 0,01	2,1	0,32	1,89
Cyclohexan	0,64 ± 0,04	0,24 ± 0,05	2,6	0,97	2,02
2-Propanol	0,55 ± 0,06	0,27 ± 0,02	2,0	2,39	18,3
Methanol	0,74 ± 0,07	0,37 ± 0,06	2,0	0,59	32,6
Eisessig	0,85 ± 0,13	0,40 ± 0,02	2,1	1,21	6,20

TABELLE V

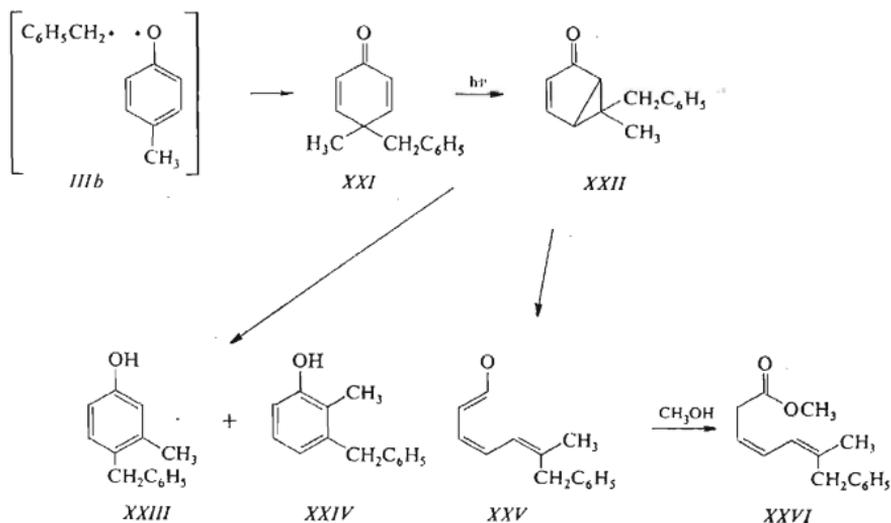
Quantenausbeuten des Abbaus substituierter Benzylphenylether *XIII* ($C_{\text{ether}} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹; Cyclohexan; $\lambda = 254$ nm; $T = 20^\circ\text{C}$)

Nr.	<i>XIIIa</i>	<i>XIIIc</i>	<i>XIII d</i>	<i>XIII f</i>	<i>XIII g</i>
φ^R	0,64 ± 0,04	0,61 ± 0,03	0,51 ± 0,05	0,57 ± 0,04	0,59 ± 0,06
φ^R_r	0,14	0,15	0,15	0,19	0,17

in dieser Richtung nur Substituenten im Phenoxyteil der Ether *XIII* wirksam werden können; vgl. auch^{14,15,31}.

Bei polychromatischer Bestrahlung von *p*-Methylphenylbenzylether *XIIIc* in Methanol konnten drei phenolische Produkte nachgewiesen werden: 2-Benzyl-4-methylphenol (*Vlc*), *p*-Kresol (*Xc*) und 3-Methyl-4-benzylphenol (*XXIII*). Während die Bildung von *Vlc* und *Xc* problemlos erklärbar ist, entsteht *XXIII* offenbar durch eine photochemische Sekundärreaktion des Cyclohexadienon-Derivats *XXI*, dem Additionsprodukt des Benzylradikals *IXa* an das *p*-Methylphenoxyradikal *VIIIc* (Schema 3). Derartige Verbindungen werden ebenfalls mit hohen Quantenausbeuten photolysiert³² und liefern über ein Bicyclo [3.1.0]hex-3-en-2-on *XXII* schliesslich disubstituierte Phenole. Von den beiden Konstitutionsisomeren *XXIII* und *XXIV* konnte nur *XXIII* eindeutig nachgewiesen werden.

Für den angenommenen Mechanismus spricht, dass im IR-Spektrum des Photolysegemisches eine Bande bei 1730 cm⁻¹ auftritt. Diese ordnen wir dem Ester *XXVI* zu, der ebenfalls aus dem Bicyclus *XXII* entstehen kann³².

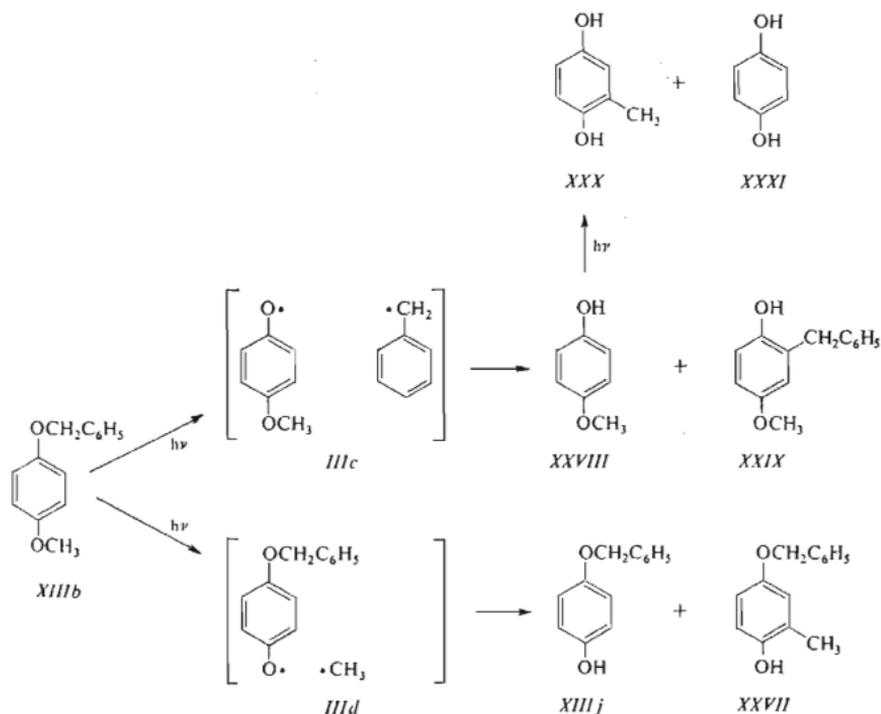


SCHEMA 3

Dünnschichtchromatographisch wurde gesichert, daß 3-Benzyl-4-methylphenol, das Produkt eines Benzylradikalangriffs in *m*-Position des *p*-Methylphenoxy-Radikals *VIIIc*, nicht in Konzentrationen >1% bezüglich des Etherumsatzes gefildet wird.

Wesentlich mehr Produkte entstehen bei polychromatischer Langzeitbestrahlung des *p*-Methoxyphenylbenzylethers *XIIIb* (125 W Hg-Mitteldrucklampe; Quarzapparat-

atur) in Methanol. Diese Vielfaltigkeit resultiert primär aus den in *XIIIb* vorhandenen zwei Ethergruppierungen. Wie Berechnungen mit Hilfe von Inkrementmethoden³³ ergeben, ist im S_0 -Zustand die Bindungsdissoziationsenergie der O-Benzylbindung wesentlich niedriger als für die O-Methylbindung. Das legt den Schluß nahe, daß auch im S_1 -Zustand bevorzugt die O-Benzylbindung gespalten wird. Diese leichte Spaltbarkeit der O-Benzylbindung folgt auch aus quantenchemischen HMO-Berechnungen der π -Bindungsordnung p_{rs} . Für den S_0 -Zustand ergibt sich ein Wert von



SCHEMA 4

$p_{O-Cl_2Ph} = 0,012$, der wenig durch Substituenten im Phenoxyteil der Ether *XIII* verändert wird. Nach den Rechnungen sollte sich allerdings diese Bindung bei $\pi-\pi^*$ -Anregung verstärken (für *XIIIa* $p_{O-CHC_6H_5} = 0,140$), was auch auf Mängel in der verwendeten sehr einfachen MO-Methode zurückzuführen sein kann.

In der Photolyse von *XIIIb* (Scheme 4) finden sich Hydrochinonmonomethylether *XXVIII* und 2-Benzyl-4-methoxyphenol *XXIX* als Hauptprodukte. In geringer Menge konnte ebenfalls *p*-Oxyphenylbenzylether *XIIIj* nachgewiesen werden. Der

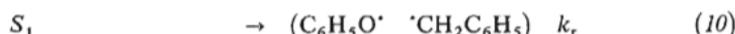
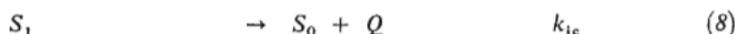
dazu notwendige Spaltungsweg wird aber offenbar nur im untergeordnetem Maße beschritten, denn eine weitere zu erwartende Verbindung *XXVII* konnte nicht gefunden werden.

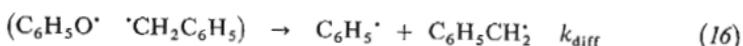
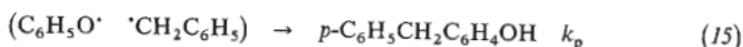
Die Ether *XIIIj* und *XXVIII* können unter den Bestrahlungsbedingungen ihrerseits wieder photolysiert werden. Dünnschichtchromatographisch sind insbesondere die Photolyseprodukte *XXX* und *XXXI* des Ethers *XXVIII* identifizierbar, wie Paralleluntersuchungen zeigen. Neben den genannten Verbindungen entsteht noch ein Phenol, dessen Struktur nicht aufgeklärt werden konnte. Möglicherweise handelt es sich um das Produkt einer *p*-Addition der Radikale in den Käfigen *IIIc* und *III d* zu Cyclohexadienonen, die dann weiter photolysiert werden. Die daraus resultierenden Stoffe standen uns als Vergleichssubstanzen nicht zur Verfügung.

Die Effektivität der Photolyse substituierter Benzylphenylether *XIII* unterscheidet sich praktisch nicht von der des unsubstituierten Ethers *XIIIa*. Das belegen die gemessenen Quantenausbeuten des Etherabbaus, die in Tabelle V zusammengefaßt sind. Damit in Übereinstimmung steht, daß sich die aus den spektroskopischen Daten berechneten Lebensdauern der untersuchten Ether *XIII* ebenfalls nicht signifikant unterscheiden, (Tabelle I).

Kinetische Modellierung des Reaktionsmechanismus. Die bisher vorgestellten experimentellen Ergebnisse lassen sich für den unsubstituierten Benzylphenylether *XIIIa* zu einem Reaktionsmechanismus zusammenfassen, wie er im Schema 5 dargestellt ist. Die Bildung der Benzylradikale *IXa*, für die vorstehend noch kein exakter Beweis gegeben wurde, konnte durch Spin-trapping-Experimente mit Nitrosodurool eindeutig gesichert werden. Folgende EPR-Parameter belegen dies: $a_N = 1,36 \pm \pm 0,02$ mT (Benzol), $1,38 \pm 0,02$ mT (Methanol oder CH_2Cl_2); $a_H = 0,79 \pm 0,02$ mT (Benzol), $0,83 \pm 0,02$ mT (Methanol oder CH_2Cl_2).

Aus Schema 5 folgt, daß die gemessene Quantenausbeute für den Etherabbau φ nicht identisch mit der tatsächlichen Quantenausbeute φ_r des Dissoziationschrittes (10) sein kann; vgl. auch^{3,17}.





SCHEMA 5

Vielmehr gilt

$$\varphi = \varphi_r - \varphi_{-r} \quad (18)$$

und

$$\varphi = \varphi_o + \varphi_p + \varphi_{C_6H_5OH} \quad (19)$$

Die experimentell ermittelten Werte für die Quantenausbeuten des Etherabbaus und der Produktbildungen in Cyclohexan gehorchen mit guter Näherung der Gl. (19). Das berechtigt, den φ -Wert für die Berechnung von φ_r nach der Gl. (18) zu benutzen. Dazu ist die Kenntnis von φ_{-r} notwendig. Diesen Wert erhält man aus folgender Überlegung: In einem Lösungsmittelkäfig sollte das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungsreaktionen k_o bzw. k_p und der Rückreaktion k_{-r} im wesentlichen von der Dichte des ungepaarten Elektrons ϱ_r am O-Atom und am C-2- bzw. C-4-Atom des Phenoxyradikals VIIIa abhängig sein³⁴. Es gilt demnach

$$\varrho_o : \varrho_p : \varrho_o = k_o : k_p : k_{-r} \quad (20)$$

und in guter Näherung

$$\varrho_o : \varrho_p : \varrho_o \approx 1/2 \varphi_o : \varphi_p : \varphi_{-r} \quad (21)$$

Von uns nach dem HMO-Verfahren unter der Voraussetzung des Vorliegens von π -Radikalen berechnet und in der Literatur³⁵⁻³⁷ beschriebenen Spinelektronendichten in Phenoxyradikalen VIII sind in Tabelle VI zusammengestellt. Benutzt man diese Werte und nimmt φ_p als Bezugspunkt, dann erhält man die in Tabelle VII aufgeführten berechneten Größen für die Quantenausbeuten φ_o , φ_{-r} , φ_r . Ein

* Das Vorliegen von π -Radikalen wird auch in analogen Fällen diskutiert³⁸.

Vergleich für φ_p zeigt, daß die Gl. (21) für unseren Fall offenbar gültig ist, da experimentelle und berechnete Werte gut übereinstimmen. Mit den so erhaltenen Konstante läßt sich die Rekombinationsrate,

$$\beta = (\varphi_o + \varphi_p + \varphi_{-r})/\varphi_r \quad (22)$$

d.h. der Anteil der Radikale, die im Lösungsmittelkäfig reagieren, zu 0,87 berechnen. Sie liegt damit im gleichen Bereich wie bei analogen Umlagerungsreaktionen für Phenolester³⁹, Urethane⁴⁰ und Acetanilide³⁴.

TABELLE VI

Dichte des ungepaarten Elektrons ($q^r = c_{ir}^2$) in Phenoxyradikalen VIII^a

Verbindung	R	C ₍₁₎	C ₍₂₎	C ₍₃₎	C ₍₄₎	O	R ^b
VIIIa	H	0,187	0,164	0,028	0,265	0,162	—
		0,23	0,15	0,02	0,34	0,17	— ³⁵
VIIIb	<i>p</i> -Cl	0,179	0,129	0,049	0,233	0,136	0,095
		0,172	0,165	0,031	0,261	0,166	0,021 ³⁶
VIIIc	<i>p</i> -CH ₃	0,169	0,139	0,033	0,235	0,140	0,113

^a Es wurden die Atom- und Bindungsparameter von³⁷ verwendet; ^b Obere Spalte eigene Werte, untere Spalte Lit.-Werte.

TABELLE VII

Experimentelle und berechnete Quantenausbeuten der Photolyse des Benzylphenylethers XIIIa in Cyclohexan ($\lambda = 254 \text{ nm}$; $T = 20^\circ\text{C}$)

Nr.	Experimentelle Werte	Berechnet
φ	0,64 ± 0,04	—
φ_p	0,24 ± 0,05	0,24 ^a
φ_o	0,30 ± 0,05	0,30 ^a (0,21) ^b
φ_{-r}	—	0,14 ^a (0,12) ^b
φ_r	—	0,78 ^a (0,76) ^b
$\varphi_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$	0,10 ± 0,03	—

^a Eigene q -Werte; ^b q -Werte der Literatur nach.

Auch die Geschwindigkeitskonstanten einzelner im Schema 5 zusammengestellter Teilschritte werden nunmehr zugänglich. Für die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziationsreaktion (10) gilt

$$v_r = k_r[S_1] = k \cdot I_{\text{abs}} / (k_f + k_{ic} + k_{isc} + k_r) \quad (23)$$

und damit für

$$\varphi_r = k_r / (k_f + k_{ic} + k_{isc} + k_r) \quad (24)$$

bzw.

$$\varphi_r = k_r \tau \quad (25)$$

Mit dem aus dem Löschexperiment zugänglichen Wert für τ ergibt sich aus Gl. (25) k_r zu $3,9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.

In völlig analoger Weise erhält man für

$$\varphi_f = k_f \tau \quad (26)$$

und daraus $k_f = 1,8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem aus den spektroskopischen Daten erhaltenen $k_f = 2,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Damit beträgt die Summe von $k_{ic} + k_{isc} \sim 8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, was nach den experimentellen Befunden plausibel erscheint. Aus Schema 5 folgt für die Geschwindigkeit der *ortho*-Umlagerungsreaktion

$$v_o = k_o[\text{Käfig}] \quad (27)$$

Unter der Annahme, daß eine Rückreaktion vom Cyclohexadienon-Derivat *IVa* (Schema 1) nicht möglich ist, ergibt sich diese einfache Gleichung für die Umlagerungsreaktion, die eigentlich aus zwei Teilschritten besteht.

Durch Anwendung des Bodenstein-Prinzips erhält man für

$$[\text{Käfig}] = k_r[S_1] / (k_{-r} + k_o + k_p + k_{\text{diff}}) \quad (28)$$

und somit

$$v_o = I_{\text{abs}} \tau k_o k_r / (k_{-r} + k_o + k_p + k_{\text{diff}}) \quad (29)$$

Aus Gl. (29) folgt

$$\varphi_o = k_o \varphi_r / (k_{-r} + k_o + k_p + k_{\text{diff}}) \quad (30)$$

bzw. für

$$k_o = (\varphi_o / \varphi_r - 1) (k_{-r} + k_p + k_{\text{diff}}) \quad (31)$$

Auf völlig analoge Weise sind die Geschwindigkeitskonstanten

$$k_p = (\varphi_p/\varphi_r - 1)(k_{-r} + k_o + k_{diff}) \quad (32)$$

$$k_{diff} = (\varphi_{C_6H_5OH}/\varphi_r - 1)(k_o + k_p + k_{-r}) \quad (33)$$

zugänglich. In den Gl. (31)–(33) sind die Werte für die Quantenausbeuten sowie k_{diff} bekannt. Weiterhin gilt mit Hilfe von Gl. (19)

$$k_{-r} = k_p \rho_o / \rho_p \quad (34)$$

Damit erhält man $k_p = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$; $k_o = 2,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$; $k_{-r} = 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Wie erwartet, sind die Geschwindigkeitskonstanten der Käfigreaktionen also nicht diffusionskontrolliert, anderenfalls wäre keine Bildung von Umlagerungsprodukten möglich. Generell verlaufen auch andere Rekombinationsreaktionen von Radikalen äußerst schnell. Die Rekombination des Phenoxyradikals *VIIIa*, die überwiegend zu *o*-Aroxyphenolen führt, hat in Benzol z.B. eine Geschwindigkeitskonstante, die in der Nähe der Diffusionskontrolle liegt⁴¹.

Da, wie bereits anhand der Reaktionsprodukte gezeigt wurde, die Photolyse von substituierten Benzylphenylethern *XIII* im Primärschritt nach dem gleichen Mechanismus ablaufen, wie er im Schema 5 für den unsubstituierten Ether *XIII* dargestellt ist, können einige der vorstehend berechneten Größen benutzt werden, um entsprechende Werte für substituierte Verbindungen zu ermitteln.

Mit der Voraussetzung, daß

$$\varphi_r \approx \varphi_r^R \quad (35)$$

ist* und unter Verwendung von Gl. (18) erhält man

$$\varphi_{-r}^R = \varphi + \varphi_{-r} - \varphi_r^R \quad (36)$$

Die so berechnete Quantenausbeuten der Rekombination der entsprechenden Radikale sind in Tabelle V zusammengestellt. Weiterhin gilt dann

$$k_r^R = \varphi^R / \tau^R \quad (37)$$

Für den Ether *XIII*f ergeben sich mit den in Tabelle I enthaltenen Größen aus Gl. (26) und (37) $k_r = 5,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ und $k_f = 2,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

* Für eine solche Annahme spricht, daß die π -Bindungsordnung der O-Benzylbindung in den *XIII* nur sehr gering von Substituenten beeinflußt wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparate und Chemikalien

Die Absorptionsspektren wurden mit dem Gerät 556 der Firma Perkin-Elmer und die Emissionsspektren mit dem Gerät Fica 55 der Firma ARL gemessen. Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten am GCHF 18/3 der Firma VEB Chromatron Berlin mit Diphenyl oder Dibenzyl als innerem Standard; Säule: Nitrilsilikonöl auf Porolith, Länge 3 m, Durchmesser 3 mm, Säulentemperatur 170–230°C, Trägergasgeschwindigkeit 2 l h^{-1} Argon, FID-Detektor.

Die Ether *XIII* wurden analog⁴² hergestellt. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Ethanol oder aus Petrolether-Benzol (4 : 1) und anschließende Säulenchromatographie über neutralem Aluminiumoxid (Greiz-Dörlau, Aktivitätsstufe I) und Benzol als Laufmittel. In den so gereinigten Ethern *XIII* waren dünn- und gaschromatographisch sowie UV-spektroskopisch keine Verunreinigungen mehr nachweisbar. Die Reinigung der für die Photolysen benutzten Lösungsmittel geschah analog⁴². *o*-Benzylphenol *Vla* wurde nach⁴³, *p*-Benzylphenol *VIIa* nach⁴⁴, 2-Benzyl-4-methylphenol *Vlc* nach⁴⁵, 3-Methyl-4-benzylphenol *XXIII* nach⁴⁶ und 2-Benzyl-4-methoxyphenol *XXIX* analog⁴⁶ synthetisiert.

Quantenausbeutemessungen

Die Quantenausbeuten wurden in der beschriebenen Apparatur³ bei Totalabsorption gemessen. Die Bestrahlungswellenlänge wurde mittels dem Metallinterferenzfilter UV-KSIF 254 (Carl Zeiss, Jena) aus dem Emissionslicht einer Hg-Niederdrucklampe HNU 6 (VEB NARWA, Berlin) erhalten, der Strahlungsfluß mit dem Ferrioxalaktinometer⁴⁷ ermittelt. Bei Photolysen unter Sauerstoffausschluß wurde 60 Minuten mit sauerstofffreiem Argon gespült und Restsauerstoff durch die Einfrier-Pump-Technik entfernt.

Die Konzentration der Ether *XIII* und des Phenols *Xa* wurde gaschromatographisch bestimmt. Um dabei zusätzliche Fehler zu vermeiden, wurde der gesamte Küvetteninhalt aufgearbeitet. Zur Konzentrationsbestimmung des *p*-Benzylphenols *VIIa* diente die Zunahme der Extinktion bei 285,5 nm. Wegen zu großer Ungenauigkeiten wurde in 2-Propanol, Methanol und Eisessig wie folgt verfahren: 1 ml der Photolyselösung wurde dickschichtchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) mit Benzol/Ethanol (9 : 1) entwickelt, die Zone des *p*-Benzylphenol *VIIa* mit 10 ml Methanol eluiert und dann die Extinktion bei 286,5 nm bestimmt. Wie Paralleluntersuchungen ergaben, muß man bei diesem Verfahren die erhaltenen Werte mit dem Faktor 1,18 multiplizieren, um die wahren Konzentrationen zu erhalten. Ähnlich kann zur Konzentrationsbestimmung des *o*-Benzylphenols *Vla* verfahren werden. Die zu eluierenden Zonen ermittelt man, indem eine Vergleichsprobe mitentwickelt und durch Besprühen mit einer Lösung von *p*-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat in Acetonitril sichtbar gemacht wird.

Durchführung der präparativen Bestrahlungen

500 ml einer $5 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösung der Ether *XIII* werden in einer Tauchlampenapparatur aus Quarz⁴⁸ 45 min mit sauerstofffreiem Argon gespült und anschließend mit einer 375 W Hg-Mitteldrucklampe (NARWA Berlin) 16 Std. unter Rühren bestrahlt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand mit 50 ml 4% wäßriger Natronlauge auf. Die nichtphenolischen Produkte und mehrfachalkylierten Phenole werden durch Extraktion mit Ether (2 × 50 ml) abgetrennt und die etherische Phase nochmals mit 20 ml 4% NaOH extrahiert. Dann dampft man das Lösungsmittel ab und behandelt den Rückstand mit methanolischer KOH (35 g KOH und 25 ml H₂O auf 100 ml mit Methanol auffüllen), wobei

sich die mehrfachalkylierten Phenole lösen. Die nichtphenolischen Produkte werden mit Ether extrahiert. Zur Gewinnung der Phenole werden die alkalischen Lösungen mit 10% HCl neutralisiert und anschließend mit Ether extrahiert. Zur Identifizierung eignet sich gut die Dünnschichtchromatographie (UV-Silufol 254, Kavalier, Prag) mit einem Gemisch aus Benzol-Ethanol (9 : 1) als Laufmittel. Als Sprühreagenz wurde *p*-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat, gelöst in Acetonitril, verwendet oder die Substanz in der Jodkammer sichtbar gemacht.

Wir danken Dr. A. Olszowski, Technische Hochschule, Wroclaw, für die Aufnahme der Spolskij-Spektren und Dr. R. Rehorek Karl Marx-Universität, Leipzig, für die spin-trapping-Messungen.

Anmerkung: Während der Korrektur erschien eine weitere Arbeit zur Photochemie von Benzylarylethern XIII, die mit anderen Methoden zu gleichen Aussagen kommt wie in dieser Arbeit dargelegt: Benn R., Dreeskamp H., Schuchmann H. - P., v. Sonntag C.: *Z. Naturforsch.* 34b, 1002 (1979).

LITERATUR

1. Belluš D.: *Advan. Photochem.* 8, 109 (1971).
2. Kalmus C. E., Hercules D. M.: *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 449 (1974).
3. Noack R., Schwetlick K.: *Tetrahedron* 30, 3799 (1974).
4. Kharasch M. S., Stampa G., Nudenberg W.: *Science* 116, 309 (1952).
5. Kelly D. P., Pinhey J. T., Rigby R. D. G.: *Tetrahedron Lett.* 1966, 5953.
6. Kelly D. P., Pinhey J. T., Rigby R. D. G.: *Aust. J. Chem.* 22, 997 (1969).
7. Hashimoto S., Namwa M., Kono K.: *Nippon Kagaku Zasshi* 1972, 92; *Chem. Abstr.* 76, 85 116.
8. Timpe H. J., Friedrich H. J.: *Z. Chem.* 9, 369 (1970).
9. Houser J. J., Chen M. - Ch., Wang S. S.: *J. Org. Chem.* 39, 1387 (1974).
10. Ogata Y., Tagaki K., Ishino I.: *Tetrahedron* 26, 2703 (1970).
11. Shimamura N., Sugimori A.: *Bull. Chem. Soc. Jap.* 44, 281 (1971).
12. Hagemann H. J., Louwerse H. L., Mijs W. J.: *Tetrahedron* 26, 2045 (1970).
13. Adam W., Fischer H., Hansen H. J., Heimgartner H., Schmid H., Waespe H. R.: *Angew. Chem.* 85, 669 (1973).
14. Waespe H. R., Heimgartner H., Schmid H., Hansen H. J., Paul H., Fischer H.: *Helv. Chim. Acta* 61, 401 (1978).
15. Williams R. T., Bridges J. W.: *J. Chim. Pathol.* 17, 371 (1964).
16. Mc Clure D. S.: *J. Chem. Phys.* 17, 905 (1949).
17. Shizuka H., Tanaka I.: *Bull. Chem. Soc. Jap.* 41, 2343 (1968).
18. Ivanova T. V., Kudryashov P. I., Svesnikov B. Yu.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 138, 572 (1961).
19. Stumpe J.: *Dissertation*. Technische Universität, Dresden 1974.
20. Stumpe J., Mehlhorn A., Schwetlick K.: *J. Photochem.* 8, 1 (1977).
21. Bowen E. J., Livingston R.: *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 6300 (1954).
22. Dubois J. T., v. Hemert R. C.: *J. Chem. Phys.* 40, 923 (1964).
23. Yang N. C., Mc Clure D. S., Murov S. L., Houser J. J., Dusenberg R.: *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5466 (1967).
24. Baumann H., Lindenlaub W., Timpe H. J.: *J. Prakt. Chem.* 320, 825 (1978).
25. Bausch R., Schuchmann H. P., v. Sonntag C., Benn R., Dreeskamp H.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976, 418.
26. v. Sonntag C., Neuwald K., Schuchmann H. - P., Weeke F., Janssen E.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2 1975, 171.

27. Kling O., Nikolaiski E., Schläfer H. L.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 883 (1963).
28. Belluš D., Hrdlovič P., Sláma P.: Diese Zeitschrift 33, 2646 (1968).
29. Becker R. S., Jordan A. D., Kolc J.: J. Chem. Phys. 59, 4024 (1973).
30. Agaceva E. A., Wacheldiev H. A., Iskenderova T. J.: Azerb. Khim. Zh. 1972, 69.
31. Caress E. A., Rosenberg E.: J. Org. Chem. 37, 3160 (1972).
32. Zimmermann H. E.: Angew. Chem. 81, 45 (1968).
33. Benson S. W.: Chem. Rev. 69, 279 (1969).
34. Shizuka H.: Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 57 (1969).
35. Hinchliffe A.: Chem. Phys. Lett. 13, 594 (1972).
36. Graf F., Loth K., Guenthard H. H.: Helv. Chim. Acta 60, 710 (1977).
37. Derflinger G., Lischka H.: Monatsh. Chem. 100, 1003 (1969).
38. Dauben W. G., Salem L., Turro N. J.: Accounts Chem. Res. 8, 41 (1975).
39. Shizuka H., Morita T., Mori Y., Tanaka T.: Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 1831 (1965).
40. Noack R., Schwetlick K.: Z. Chem. 12, 140 (1972).
41. Ingold K. U. im Buche: *Free Radicals* (J. K. Kochi, Red.), Band 1, S. 56. Wiley, New York 1972.
42. Autorenkollektiv: *Organikum*, 9. Auflage. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969.
43. Tarbell D. S., Petropoulos J. C.: J. Amer. Chem. Soc. 74, 244 (1952).
44. Huston R. C.: J. Amer. Chem. Soc. 46, 2775 (1924).
45. Claisen L.: Justus Liebigs Ann. Chem. 442, 241 (1925).
46. Huston R. C., Houk A. L.: J. Amer. Chem. Soc. 54, 1507 (1932).
47. Hatchard C. G., Parker C. A.: Proc. Soc. London, Ser. A 1956, 235.
48. Autorenkollektiv: *Einführung in die Photochemie*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.