

## 154. Elektronenspinresonanz freier Radikale bei photochemischen Reaktionen von Ketonen in Lösung

von **H. Paul** und **H. Fischer**

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich  
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

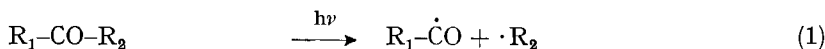
(16. IV. 73)

*Summary.* Transient alkyl and acyl radicals are detected and identified by electron spin resonance during UV-Irradiation of dialkyl and alkyl aryl ketones in liquid solutions. They are formed by the primary processes of  $\alpha$ -cleavage, intermolecular photoreduction or  $\alpha$ -chloro elimination. For several ketones a temperature dependent competition between  $\alpha$ -cleavage and photoreduction is observed indicating a higher energy of activation for the cleavage than for the reduction process. The results are discussed with respect to the photochemical behaviour of the ketones.

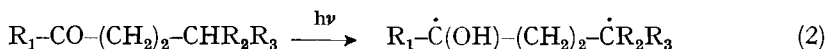
Electron spin resonance parameters are reported for a variety of radicals. In particular  $^{13}\text{C}$  coupling constants support a sigma type structure of acyl radicals and require a nearly planar radical center of *t*-butyl and isopropyl radicals.

**1. Einleitung.** - Das photochemische Verhalten vieler Ketone in Lösung ist in den letzten Jahren eingehend untersucht und auf das Eintreten einer oder mehrerer der folgenden Primärreaktionen nach Anregung des  $n\pi^*$ -Übergangs der Carbonylgruppen zurückgeführt worden [1-4]:

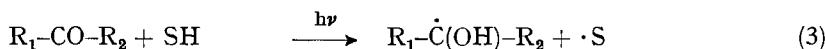
$\alpha$ -Spaltung (Typ I)



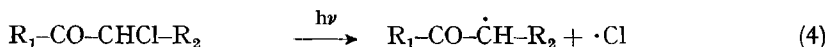
intramolekulare Photoreduktion (Typ II) [5]



intermolekulare Photoreduktion



$\alpha$ -Chloreliminierung [6]



Auf die Existenz radikalischer Zwischenstufen bei (1), (3) und (4) wurde vor allem aus Produktverteilungen geschlossen. Dagegen liegen bisher nur wenige Arbeiten an ausgewählten Systemen vor, in denen die Radikale direkt durch Elektronenspinresonanz-(ESR.)-Messungen an reagierenden Lösungen nachgewiesen wurden [7-9].

In dieser Arbeit werden ESR.-Untersuchungen freier Radikale bei Reaktionen des Typs (1), (3) oder (4) für eine Reihe von Dialkyl- und Alkyl-Aryl-Ketonen in verschiedenen Lösungsmitteln und in weitem Temperaturbereich vorgelegt. Nach einer Beschreibung der experimentellen Methode (Abschnitt 2) wird in den Abschnitten 3-5

für die einzelnen Ketone aus der Struktur der beobachteten Radikale auf die ablaufenden Primärreaktionen geschlossen. Für viele Systeme werden dabei auf anderem Wege ermittelte Mechanismen gestützt und ergänzt. Für einige, bisher in der Literatur nicht behandelte Ketone werden die Primärprozesse erstmals bestimmt. Die Aufspaltungsparameter und  $g$ -Faktoren der Radikale sind in Abschnitt 6 zusammengestellt.  $^{13}\text{C}$ -Aufspaltungen der erstmals in Lösung beobachteten Acylradikale und zweier Alkylradikale werden im Hinblick auf die Struktur der Radikale diskutiert. Einige Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits publiziert [10].

**2. Experimentelles.** – Zur Beobachtung der ESR.-Spektren kurzlebiger Radikale während der UV.-Bestrahlung von Lösungen wird die in Fig. 1 skizzierte Versuchsanordnung eingesetzt:

Zwei Quarzlinsen (Suprasil,  $\varnothing = 8$  cm,  $f = 11,5$  cm) fokussieren die Strahlung einer wassergekühlten 1kW-Hg-Höchstdrucklampe (*Philips* SP 1000 W) auf eine flache Küvette, die die Lösung enthält und sich im Hohlraumresonator des ESR.-Spektrometers befindet. Aus technischen Gründen ist die optische Achse senkrecht gewählt. Strahlung im sichtbaren und infraroten Bereich wird zum grössten Teil in einer Filterlösung absorbiert (1,14 M  $\text{NiSO}_4 + 0,21$  M  $\text{CoSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , Schichtdicke  $d = 3$  cm [11]), die eine auf das Lampengehäuse aufgesetzte Küvette durch-

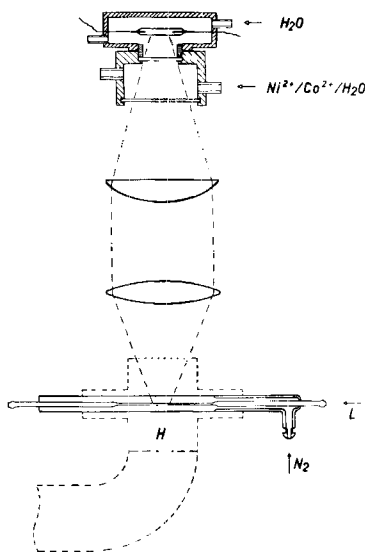


Fig. 1. Messanordnung.

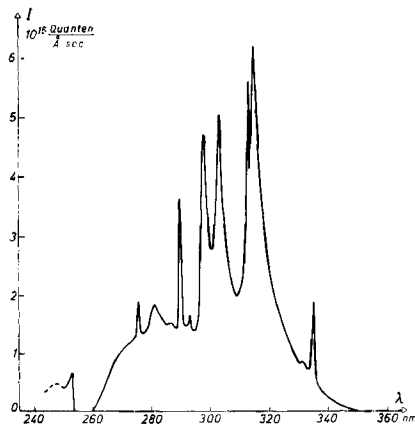


Fig. 2. Quantenfluss in der Messzelle.

fliesst. Unter diesen Bedingungen trifft der in Fig. 2 angegebene Quantenfluss auf die Lösung im Hohlraumresonator. Die dargestellte Wellenlängenabhängigkeit wurde durch Vergleich mit dem bekannten Spektrum einer Jod-Quarz-Lampe (*General Electric*, DXW 120 V, 1000 W) bestimmt und hat einen relativen Fehler von  $\pm 15\%$ . Absolutwerte des Quantenflusses wurden durch Kaliumferrioxalat-Aktinometrie ermittelt [12] und sind auf  $\pm 50\%$  genau. Die angegebenen grossen Fehler kommen dadurch zustande, dass die Lampen nicht mit konstanten Lichtstärken und Farbtemperaturen brennen. Ein Vergleich des Anregungsspektrums (Fig. 2) mit den Absorptionsspektren zeigt, dass die eingesetzten Dialkylketone in guter Näherung nur  $n\pi^*$ -Anregung erfahren.

Die Messküvette (Suprasil, Innenmasse  $0,4 \times 7 \times 50$  mm) ist in ein teilweise als Dewar ausgebildetes Hüllrohr eingeschmolzen und wird von Stickstoffgas umströmt. Die Temperatur der Lösung wird mit einem Thermoelement in der Messküvette gemessen und kann durch Verände-

zung der Temperatur des Stickstoffstroms im Bereich  $-130^{\circ} \leq T \leq +100^{\circ}$  variiert werden. Während der Messung wird die Lösung in ständigem Fluss mit konstanter Geschwindigkeit durch mechanischen Schub aus einer Injektionsspritze durch die Küvette gepresst. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden die Durchflussgeschwindigkeiten so gewählt, dass der Reaktionsumsatz im Messvolumen etwa 20% betrug. Dies entsprach Durchflussgeschwindigkeiten von 0,1 bis 1  $\text{cm}^3/\text{Min}$ .

Die hier beschriebene, neu entwickelte Anordnung hat gegenüber der von *Livingston* [13] eingeführten den Vorteil geringeren Substanzverbrauchs und grösseren Temperaturbereichs. Im Gegensatz zu der von *Krusic & Kochi* [14] verwandten Methode können polare Lösungsmittel benutzt werden. Weiterhin wird vermieden, dass die Lösung während der Reaktion an Substrat verarmt.

Ketone und Lösungsmittel wurden von den Firmen *E. Merck*, *T. Schuchard & Aldrich Chemical Co.* in der reinsten verfügbaren Form bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Herrn *H. Schuh* danken wir für die Herstellung von 2-Chlor-2-methyl-3-butanon.

Die Ketone wurden in Konzentrationen von 10 Gew.-% eingesetzt, sofern im folgenden nichts anderes vermerkt ist. Vor der Messung wurden die Lösungen zur Elimination von gelöstem Sauerstoff 20 Min. lang mit Helium gespült.

Die ESR.-Spektren wurden mit einem *Varian E-9* Spektrometer aufgenommen. Zur Bestimmung der Aufspaltungsparameter und *g*-Faktoren der Radikale wurden die Mikrowellenfrequenz  $\nu_M$  mit einem Frequenzzähler (*Hewlett-Packard* Electronic Counter 5246 I. und Frequency Converter 5255 A) und die Magnetfeldstärken durch Protonenresonanz (*AEG* Kernresonanz-Magnetfeldmesser 777-097-301) ermittelt. *g*-Faktoren wurden aus  $\nu_M$  und der Protonenresonanzfrequenz  $\nu_p$  in Spektrmitte unter Berücksichtigung von Verschiebungen 2. Ordnung nach  $g = C \cdot \nu_M/\nu_p$  bestimmt. Die Konstante  $C = (3,04195 \pm 0,00007) \cdot 10^{-3}$  wurde durch eine Referenzmessung von  $\nu_M$  und  $\nu_p$  am Kation des Anthracens in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ermittelt, dessen *g*-Faktor ( $g = 2,002565$ ) bekannt ist [15].

Die im folgenden behandelten Alkyl-, Ketyl- und  $\alpha$ -Keto-Radikale zeigen ESR.-Spektren mit schmalen Einzellinien ( $\Delta H_{ms} \approx 5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$  mT) und sättigen bei Mikrowellenleistungen über 5 mW. Dagegen sind die Linien einiger Acylradikale ungewöhnlich breit und sättigen erst bei Mikrowellenleistungen von ca. 150 mW. Dies bedeutet kurze Relaxationszeiten und erschwert den Nachweis dieser Radikale. Da Acylradikale weiterhin bei Anregung im sichtbaren Wellenlängenbereich decarboxylieren können [16], wurde die Strahlung bei Aufnahmen der ESR.-Spektren von Acylradikalen durch ein UV.-durchlässiges Schwarzglas (*UG 11*, *Schott & Genossen*) weiter gefiltert.

Die Zuordnung der beobachteten, meist gut aufgelösten Spektren zu bestimmten Radikalen erfolgte nach den üblichen Regeln der ESR.-Spektroskopie und bot, soweit nichts anderes bemerkt, keine Schwierigkeiten.

**3. Dialkylketone.** –  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (**1**): Bei der Bestrahlung von **1** in Isopropylalkohol wurden im gesamten Temperaturbereich  $-75^{\circ} \leq T \leq +25^{\circ}$  nur die Linien des Radikals  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  beobachtet. In Methylcyclopentan wird im selben Temperaturbereich neben  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  das 1-Methylcyclopentylradikal gefunden. Offensichtlich reagiert **1** nach Anregung unter unseren Bedingungen ausschliesslich unter intermolekularer Photoreduktion nach Reaktion (3), und der Zerfall nach (1) ist unbedeutend. Dies stimmt mit dem Ergebnis der bereits früher von *Zeldes* [7] veröffentlichten ESR.-Untersuchung und mit den Ergebnissen von Produktanalysen [2] [17] überein.

$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  (**2**) und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$  (**3**): Die ESR.-Spektren während der Bestrahlung von **2** bei  $-50^{\circ} \leq T \leq +5^{\circ}$  in Methanol, 2-Propanol oder Methylcyclopentan zeigen, dass die Radikale  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$  sowie die von den Lösungsmitteln abgeleiteten Spezies  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ , bzw. 1-Methylcyclopentyl auf-

treten. Ein typisches Spektrum ist in Fig. 3 abgebildet. Die Linien von  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  sind mit Kreisen, die von  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$  mit Pfeilen gekennzeichnet. In einem Teilbild sind bei höherer Auflösung aufgenommene Linien des Ketylradikals  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$  zur Demonstration der Aufspaltungen durch  $\gamma$ -Protonen dargestellt. Acylradikale wurden nicht beobachtet.

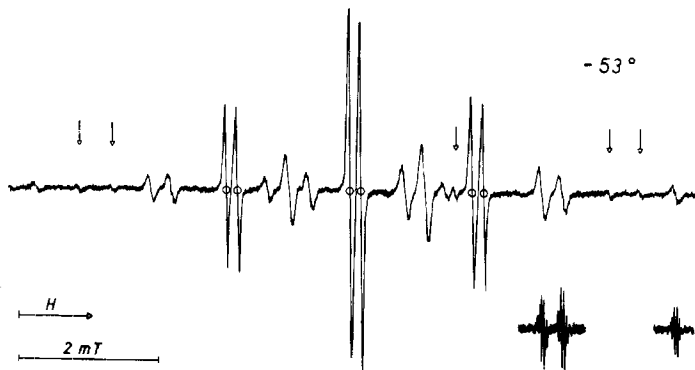


Fig. 3. ESR.-Spektrum freier Radikale während der Bestrahlung von  $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$  in Methanol.

Wie bei **2** führt die Bestrahlung von **3** in Isopropylalkohol oder Methylcyclopentan für  $-60^\circ \leq T \leq +20^\circ$  zur Beobachtung eines Ketylradikals  $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ , des Äthylradikals  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$  und der Lösungsmittelradikale  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  oder 1-Methylcyclopentyl. Daneben treten schwach zusätzliche Linien auf, die wir auf Grund der Aufspaltungen und des  $g$ -Faktors der Spezies  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$  zuordnen (vgl. Tab. 2). Acylradikale wurden auch für **3** nicht gefunden.

Für **2** und **3** nimmt das Verhältnis der Konzentration des Äthylradikals  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$  zu dem des Ketylradikals  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$  mit steigender Temperatur signifikant zu. Es ist für **2** bei  $-10^\circ$  gleich  $0,05 \pm 0,01$ , für **3** bei  $-10^\circ$  gleich  $0,30 \pm 0,05$ .

Die Ergebnisse lassen sich zwanglos durch die Annahme deuten, dass **2** und **3** sowohl nach (3) photoreduziert werden als auch nach (1) durch  $\alpha$ -Spaltung zerfallen. Bei **2** ist die Abspaltung des Äthylrestes gegenüber der des Methylrestes bevorzugt. Da die stationären Konzentrationen der Äthylradikale bei allen Versuchen wesentlich geringer waren als die der Ketylradikale und alle Radikale mit etwa gleichen Raten terminieren sollten, scheint die Photoreduktion mit höherer Quantenausbeute als die Spaltung einzutreten. Dies erklärt auch, warum die nach (1) erwarteten Acylradikale in so niedrigen Konzentrationen vorliegen, dass sie nicht nachgewiesen werden konnten. Für ihr Auftreten spricht aber die Beobachtung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$  bei **3**, das durch Photoreduktion des Kombinationsprodukts von  $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{O}$ , dem 3,4-Hexandion, entstanden sein dürfte und eine relativ lange Lebensdauer aufweist.

In der Literatur ist über Photoreduktion von **2** und **3** bisher nicht berichtet worden. Dagegen ist Reaktion (1) bei der Bestrahlung von **2** und **3** in Lösung bekannt [18–20]. Weiterhin ist festgestellt worden, dass die Abspaltung von Äthyl bei **2** zumindest für  $T \leq 25^\circ$  gegenüber der Eliminierung von Methyl vorherrscht.

Die Temperaturabhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses der nach (1) gebildeten Äthylradikale und der nach (3) entstehenden Ketylradikale führen wir darauf zurück, dass Aktivierungsenergien von  $\alpha$ -Spaltungen grösser als die intermolekularer Photoreduktionen sind. Zur Auswertung wird Gleichung (5) verwendet, die sich aus dem Reaktionsschema des Ketons unter Berücksichtigung der Reaktionen (1) und (3), der Decarboxylierung der Acylradikale und aller möglichen biradikalischen Terminierungen unter stationären Bedingungen und mit dem üblichen Ansatz für Kreuzterminierungen ( $k_{ij} = 2(k_i \cdot k_j)^{1/2}$ ) leicht ergibt

$$\frac{[R_A]}{[R_K]} = \left( \frac{k_K}{k_A} \right)^{1/2} \cdot \frac{I_1 + I_D}{I_3} \quad (5)$$

Hierin sind  $[R_A]$  und  $[R_K]$  die Konzentrationen von Äthyl- und Ketylradikal,  $k_K$  und  $k_A$  sind die Terminationskonstanten, und  $I_1$ ,  $I_3$  sowie  $I_D$  sind die Raten der Reaktionen (1), (3) sowie der Decarboxylierung von  $C_2H_5\dot{C}O$ . Aus den in [18] für **3** angegebenen Produktausbeuten folgt, dass unter unseren Bedingungen  $I_D$  gegen  $I_1$  vernachlässigt werden kann. Nehmen wir weiter an, dass Äthyl- und Ketylradikale diffusionsabhängig terminieren [21–22], also gleiche Temperaturabhängigkeiten der Terminationskonstanten aufweisen, so ist die beobachtete Temperaturabhängigkeit von  $[R_A]/[R_K]$  durch die Temperaturabhängigkeit von  $I_1/I_3$  gegeben. Messungen von  $[R_A]/[R_K]$  während der Bestrahlung von **3** in Methylcyclopentan und im Temperaturbereich  $-60^\circ \leq T \leq +20^\circ$  lieferten in Arrhenius-Auftragung eine Gerade, aus deren Steigung mit (5) für die Differenz der Aktivierungsenergien von (1) und (3)  $E_1 - E_3 = (17 \pm 5)$  kJ/mol folgt. Die Einzelwerte  $E_1$  und  $E_3$  lassen sich grob auf folgendem Wege abschätzen: Für Reaktion (3) von Aceton in Lösungsmitteln SH mit Dissoziationsenergien  $D_{S-H} \approx 380$  kJ/mol, die derjenigen der Bindung des tert. H-Atoms in Methylcyclopentan entsprechen [23], ermittelte Previtali [24]  $E_3 \approx 16$  kJ/mol. Wird dieser Wert als auch für **3** gültig angesetzt, so ergibt sich die Aktivierungsenergie der  $\alpha$ -Spaltung (1) von **3** zu  $E_1 \approx 33$  kJ/mol. Diese Grösse scheint vernünftig, da für die  $\alpha$ -Spaltung von Aceton  $E_1 = (42 \pm 4)$  kJ/mol bekannt ist [25].

$CH_3COC_3H_7$  (**4**) und  $C_3H_7COC_3H_7$  (**5**): Nach Ausweis der ESR.-Spektren, aufgenommen bei Bestrahlung von Pentanon-2 (**4**) und Heptanon-4 (**5**) im Bereich  $-40^\circ \leq T \leq 0^\circ$  in Methylcyclopentan, verhalten sich diese Ketone qualitativ ähnlich wie **2** und **3**. Für **4** werden das Ketylradikal  $CH_3\dot{C}(OH)C_3H_7$ , 1-Methylcyclopentyl und, in sehr viel geringerer Konzentration, *n*-Propyl ( $\cdot CH_2CH_2CH_3$ ) beobachtet. Für **5** treten das entsprechende Ketyl ( $C_3H_7\dot{C}(OH)C_3H_7$ ), 1-Methylcyclopentyl und *n*-Propyl auf, sowie ein weiteres, sehr intensitätsschwaches Signal, dessen Struktur mit einer Zuordnung zu  $C_3H_7CO\dot{C}(OH)C_3H_7$  verträglich erscheint. Acylradikale konnten weder für **4** noch für **5** nachgewiesen werden. Für **5** wurde, wie für **3**, eine Zunahme des Verhältnisses der Konzentration von *n*-Propyl zu der des Ketylradikals gefunden. Bei  $T = -10^\circ$  beträgt es  $0,4 \pm 0,05$ . Schliesslich lieferten **4** und **5** bei Bestrahlung auffallend geringere Radikalkonzentrationen als **2** und **3**.

Diese Befunde weisen darauf hin, dass auch bei **4** und **5** intermolekulare Photoreduktion (3) und  $\alpha$ -Spaltung (1) auftreten. Für **4** sind Produkte beider Reaktionen nachgewiesen worden [26–27], für **5** ist das Auftreten der Spaltung (1) ebenfalls

bekannt [28]. Die Temperaturabhängigkeit der relativen Radikalausbeuten ist, wie oben, auf die grössere Aktivierungsenergie der Spaltung zurückzuführen. Die geringe Radikalkonzentration könnte schliesslich darauf beruhen, dass **4** und **5** auch nach (2) reagieren [26–27] [29] und diese intramolekulare Photoreduktion zu den radikal-erzeugenden Reaktionen (1) und (3) wirksam in Konkurrenz tritt.

$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$  (**6**),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$  (**7**) und  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$  (**8**): Bei der Bestrahlung der drei Isopropyl-alkylketone **6–8** in Isopropylalkohol ( $-75^\circ \leq T \leq +25^\circ$ ) und in Methylcyclopentan ( $-100^\circ \leq T \leq +25^\circ$ , 3 Gew.-% Keton) werden im gesamten Temperaturbereich intensive Resonanzen des Isopropylradikals  $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  sowie eine Reihe schwacher, zu  $g = 2,0047$  symmetrisch angeordneter Linien beobachtet, die für **6** als zu  $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$  gehörend, für **7** und **8** dagegen nicht interpretiert wurden. Fig. 4 zeigt die Hochfeldseite eines Spektrums, das bei

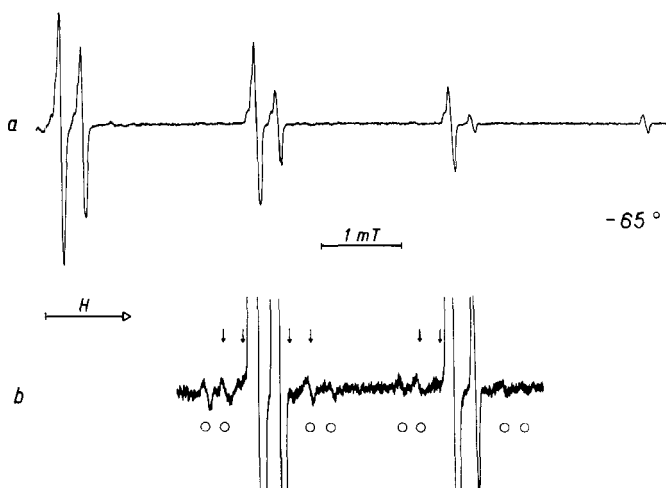


Fig. 4. ESR.-Spektren freier Radikale während der Bestrahlung von  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$  in Isopropylalkohol: a) Hochfeldseite; b) Teilspektrum mit  $^{13}\text{C}_\alpha$ -( $\downarrow$ ) und  $^{13}\text{C}_\beta$ -( $\circ$ )-Satelliten von  $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

Bestrahlung von **8** in Isopropylalkohol bei  $-65^\circ$  aufgenommen wurde (Teil a). Weiterhin enthält Fig. 4 ein unter denselben Bestrahlungsbedingungen aber veränderter Spektrometerempfindlichkeit aufgenommenes Teilspektrum (b), in dem  $^{13}\text{C}$ -Satelliten des Spektrums von  $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ( $^{13}\text{C}_\alpha$ :  $\downarrow$ ,  $^{13}\text{C}_\beta$ :  $\circ$ ) in dem natürlichen Isotopenverhältnis entsprechenden Intensitäten sichtbar sind. Für Temperaturen unterhalb  $-70^\circ$  und bei hoher Mikrowellenleistung registrierte Spektren zeigen, dass für **6**, **7** und **8** ausser den bereits erwähnten Radikalen radikalische Spezies erscheinen, die breite Linien aufweisen und  $g$ -Faktoren besitzen, die kleiner als der des freien Elektrons sind. Wegen der niedrigen  $g$ -Faktoren interpretieren wir diese Spezies als die sigma-elektronischen Acylradikale  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{O}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{O}$ , von denen bisher nur  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$  in fester Matrix nachgewiesen wurde [30]. Ausschnitte von Spektren, die während der Bestrahlung von **7** und **8** bei  $-85^\circ$  in Methylcyclopentan und bei hoher

Mikrowellenleistung beobachtet werden, sind in Fig. 5 dargestellt (2. und 3. Spektrum). Die breiten Einzellinien im Zentrum gehören zu den Acylradikalen, die vier äusseren Linien sind durch Sättigungseffekte verbreiterte Resonanzen von  $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

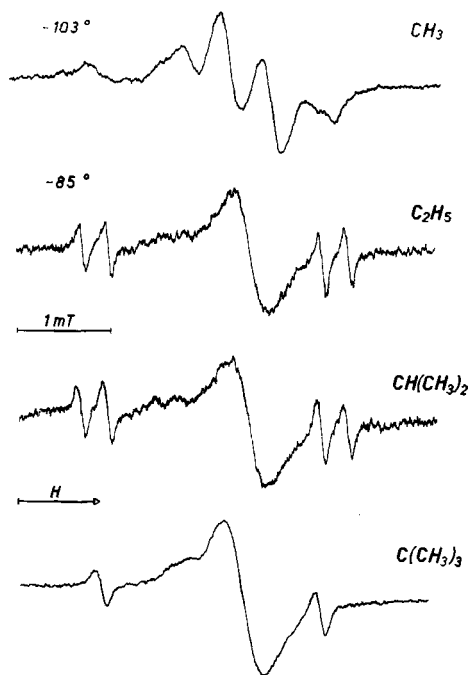


Fig. 5. ESR-Spektren von Acylradikalen  $R\dot{\text{C}}\text{O}$  ( $R=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

Über das photochemische Verhalten von **6**, **7** und **8** in Lösung ist nach unserem Wissen bisher nicht berichtet worden, doch ist in Analogie zur Photochemie anderer  $\alpha$ -verzweigter Dialkylketone (siehe unten) zu vermuten, dass **6**, **7** und **8** überwiegend durch  $\alpha$ -Spaltung zerfallen. Damit stimmen auch die Ergebnisse einer CIDNP.-Untersuchung bei Bestrahlung von **8** überein [31]. Der hier geführte Nachweis der Isopropyl- und Acylradikale bestätigt die Vermutung und zeigt, dass (1) in weiten Temperaturbereichen vorherrscht. Auch im H-Donor Isopropylalkohol als Lösungsmittel tritt keine Photoreduktion der Ketone ein.  $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$  deuten wir als Photoprodukt des aus  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ -Radikalen gebildeten Biacetyls.

Wie oben erwähnt, konnten Acylradikale nur bei  $T < -70^\circ$  beobachtet werden. Die Intensität ihrer Signale sinkt mit steigender Temperatur und erreicht bei  $-70^\circ$  die Nachweisgrenze. Die Erklärung dieses Befunds durch rasche Decarboxylierung der Acylradikale scheint uns unbefriedigend, da wir im gesamten Temperaturbereich weder für **6** Methyl- noch für **7** Äthylradikale fanden und bei  $T \leq +20^\circ$  die Decarboxylierung von  $\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{O}$  unwesentlich ist [18].

$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$  (**9**) und  $(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$  (**10**): Es ist von mehreren Autoren [32–35] festgestellt worden, dass die Ketone **9** und **10** bei Zimmertemperatur aus-

schliesslich durch  $\alpha$ -Spaltung (1) zerfallen. Nach unseren Untersuchungen gilt dies in weiten Temperaturbereichen. Während der Bestrahlung von **9** in Benzol ( $T = +25^\circ$ ), Isopropylalkohol ( $-75^\circ \leq T \leq +25^\circ$ ), Methylcyclopentan ( $-100^\circ \leq T \leq +25^\circ$ , 3 Gew.-%) und 2-Methyltetrahydrofuran ( $-105^\circ \leq T \leq +25^\circ$ , 3 Gew.-%) wird das *t*-Butylradikal  $\cdot C(CH_3)_3$  und, schwächer,  $CH_3CO\dot{C}(OH)CH_3$  beobachtet. Fig. 6 zeigt die Hochfeldhälfte eines typischen Spektrums (a) und (b) einen Aus-

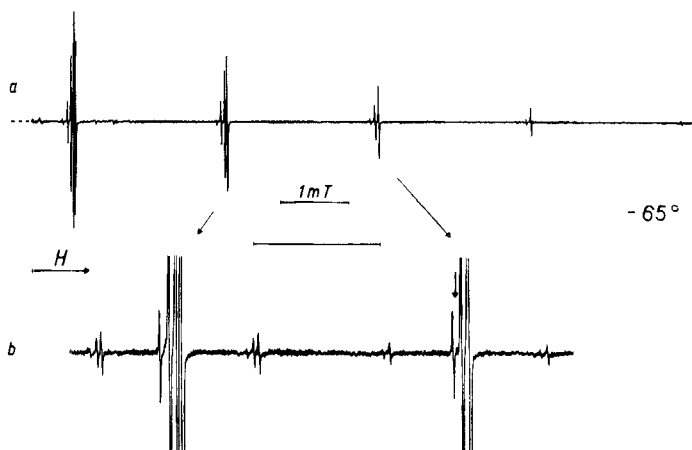


Fig. 6. ESR.-Spektren freier Radikale während der Bestrahlung von  $CH_3COC(CH_3)_3$  in Isopropylalkohol: a) Hochfeldseite; b) Teilspektrum mit  $^{13}C_\alpha$ -( $\downarrow$ ) und  $^{13}C_\beta$ -Satelliten von  $\cdot C(CH_3)_3$ .

schnitt, in dem  $^{13}C$ -Satelliten ( $^{13}C_\alpha$ - $\downarrow$ ) von *t*-Butyl erkennbar sind. Bei  $T \leq -60^\circ$  und hohen Mikrowellenleistungen kann das Acetylradikal  $CH_3\dot{C}O$  nachgewiesen werden. Ein Spektrum, beobachtet bei  $T = -103^\circ$  in 2-Methyltetrahydrofuran ist in Fig. 5 (1. Spektrum) dargestellt. Auch für **10** in Methylcyclopentan ( $-100^\circ \leq T \leq +25^\circ$ , 3 Gew.-%) oder 2-Methyltetrahydrofuran ( $-105^\circ \leq T \leq +25^\circ$ , 3 Gew.-%) wird  $\cdot C(CH_3)_3$  gefunden. Bei tiefen Temperaturen und hoher Mikrowellenleistung tritt daneben eine breite Einzellinie bei  $g = 2.0008$  auf, die dem Acylradikal  $(CH_3)_3\dot{C}CO$  zugeschrieben wird. Ausserdem wird eine Resonanz bei  $g = 2.0047$  sichtbar, die wir  $(CH_3)_3CCO\dot{C}(OH)C(CH_3)_3$  zuordnen. Das untere Spektrum in Fig. 5 zeigt diese Signale ( $T = -85^\circ$ , Methylcyclopentan) neben zwei durch Sättigung verbreiterten Linien von  $\cdot C(CH_3)_3$ . Alle beobachteten Radikale sind zwanglos durch Reaktion (1) und Sekundärreaktionen der Acylradikale zu erklären.

$CH_3COCH(C_2H_5)_2$  (**11**) und  $CH_3COCH(CH_3)(C_2H_5)$  (**12**): Für beide Ketone werden bei Bestrahlung in Methylcyclopentan ( $-70^\circ \leq T \leq +25^\circ$ ) Linien der nach  $\alpha$ -Spaltung erwarteten Alkylradikale  $\cdot CH(C_2H_5)_2$  (**11**) und  $\cdot CH(CH_3)(C_2H_5)$  (**12**) und von  $CH_3CO\dot{C}(OH)CH_3$  beobachtet. Als Beispiel ist in Fig. 7 ein für **11** bei  $-15^\circ$  aufgenommenes Spektrum dargestellt. – Das in Fig. 8 gezeigte Spektrum wurde bei Bestrahlung von **12** in Isopropylalkohol ( $T = -83^\circ$ ) erhalten. Es stellt eine Superposition der Spektren von  $\cdot CH(CH_3)(C_2H_5)$  (oberes Strichdiagramm),  $CH_3CO\dot{C}(OH)CH_3$ ,  $CH_3\dot{C}(OH)CH(CH_3)(C_2H_5)$  (unteres Strichdiagramm) und  $(CH_3)_2\dot{C}OH$  ( $\downarrow$ ) dar.





Fig. 7. ESR.-Spektrum freier Radikale während der Bestrahlung von  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in Methylcyclopentan.

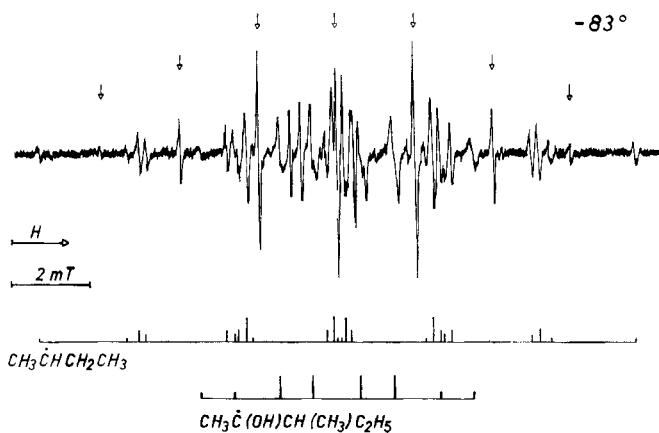


Fig. 8. ESR.-Spektrum freier Radikale während der Bestrahlung von  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$  in Isopropylalcohol.

In diesem Lösungsmittel werden also auch durch intermolekulare Photoreduktion gebildete Radikale beobachtet. Wie bei **2**, **3** und **5** nimmt das Verhältnis der Konzentrationen der nach (1) gebildeten Radikale zu denen der nach (3) entstehenden mit steigender Temperatur zu. Acylradikale konnten nicht beobachtet werden, doch ist in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, dass die Radikalausbeuten bei Bestrahlung von **11** und **12** stets auffallend niedriger waren als bei Bestrahlung von **9** und **10**.

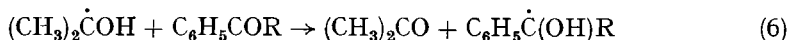
Den beobachteten Radikalen zufolge zerfallen **11** und **12** in Methylcyclopentan nach (1). In Isopropylalcohol tritt die intermolekulare Photoreduktion (3) bei **12** zu (1) in Konkurrenz, wobei (1) die grössere Aktivierungsenergie als (3) besitzt. Bei beiden Ketonen könnte auch die intramolekulare Reduktion (2) eine Rolle spielen, da sie  $\gamma$ -Wasserstoffatome besitzen.

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$  (**13**): Bei Bestrahlung in Methylcyclopentan ( $-70^\circ \leq T \leq -15^\circ$ ) werden  $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und  $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$  in etwa gleichen Konzentra-

tionen beobachtet. Daneben treten in geringeren Konzentrationen nicht identifizierte Radikale auf. Acylradikale wurden nicht gefunden. Der Nachweis beider aus **13** ableitbarer Alkylradikale kann auf zwei Wegen interpretiert werden: Zum einen könnte die  $\alpha$ -Spaltung mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit auf beiden Seiten der Carbonylgruppe erfolgen. Zum anderen wäre denkbar, dass sie bevorzugt nur auf einer Seite erfolgt und dass das dabei entstehende Acylradikal rasch decarboxyliert. Nach später beschriebenen Befunden für **18** scheint uns die Decarboxylierungsrate von  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{O}$ , und damit wahrscheinlich auch für  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}\dot{\text{C}}\text{O}$ , im angegebenen Temperaturbereich gering. Deshalb bevorzugen wir die erstgenannte Deutung.

Über Reaktionsprodukte der Photochemie von **11–13** ist nach unserem Wissen bisher nicht berichtet worden.

**4. Aryl-Alkyl-Ketone.** – Nach vorliegenden Arbeiten anderer Autoren [36–39] reagieren angeregte Aryl-Alkyl-Ketone nahezu ausschliesslich durch intermolekulare Photoreduktion (3). Damit übereinstimmend zeigten ESR.-Spektren, die bei Bestrahlung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$  (**14**) ( $T = +3^\circ$ ),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$  (**15**) ( $T = +3^\circ$ ) und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$  (**16**) ( $T = -72^\circ$ , 6 Gew.-%) in Isopropylalkohol aufgenommen wurden, nur Signale von Radikalen, die nach (3) erwartet werden. So wurden für **14**  $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$ , für **15**  $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$  und für **16**  $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  gefunden. Für **16** werden ausserdem  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  und einige schwache, nicht zugeordnete Linien beobachtet. Wir nehmen an, dass  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  bei **14** und **15** wegen der bekannten Reaktion [36]



nicht nachweisbar ist.

**5.  $\alpha$ -Phenyl-, -Hydroxyl- und -Chlor-substituierte Dialkylketone.** –  $\text{CH}_3\text{COCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$  (**17**),  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$  (**18**) und  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$  (**19**): Als Lösungsmittel für die Benzylketone **17–19** wurden Tetrahydrofuran ( $-65^\circ \leq T \leq +10^\circ$ ) und 2-Methyltetrahydrofuran ( $-103^\circ \leq T \leq +10^\circ$ , 3 Gew.-%) gewählt. Während der Bestrahlung treten Benzylradikale auf,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , ausserdem können bei tiefen Temperaturen ( $T \leq -65^\circ$ ) die Acylradikale  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$  (bei **17**),  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\dot{\text{C}}\text{O}$  (bei **18**) und  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$  (bei **19**) beobachtet werden. Schliesslich wird für **17** noch schwach  $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$  und für **18** bei  $T \geq -10^\circ$   $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$  gefunden. Als Beispiel ist in Fig. 9a ein bei Bestrahlung von **19** in 2-Methyltetrahydrofuran bei  $-95^\circ$  aufgezeichnetes Spektrum abgebildet. Die mit  $\circ$  markierte Linie wird  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$  zugeordnet, die übrigen Linien gehören zu  $(\text{C}_6\text{H}_5)\dot{\text{C}}\text{H}_2$ . In Fig. 9b sind  $^{13}\text{C}$ -Satelliten des Acylradikals ( $^{13}\text{C}_\alpha$ :  $\downarrow$ ,  $^{13}\text{C}_\beta$ :  $\circ$ ) hervorgehoben.

Die Interpretation der Ergebnisse erfolgt wie für die Ketone **6–10** zwanglos durch Annahme der  $\alpha$ -Spaltung (1) als dominierender Primärreaktion, wobei die Bildung des thermodynamisch stabileren Benzylradikals gegenüber der Bildung von Methyl (**17**) oder Isopropyl (**18**) vorherrscht. Bei  $T = +25^\circ$  ist der gleiche Schluss auch in anderen Arbeiten für **17** und **19** gezogen worden [33] [40–43].

Wie erwähnt, wird bei der Bestrahlung von **18** bei höheren Temperaturen die Bildung von  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$  beobachtet. Offensichtlich findet bei  $T \geq -10^\circ$  eine rasche

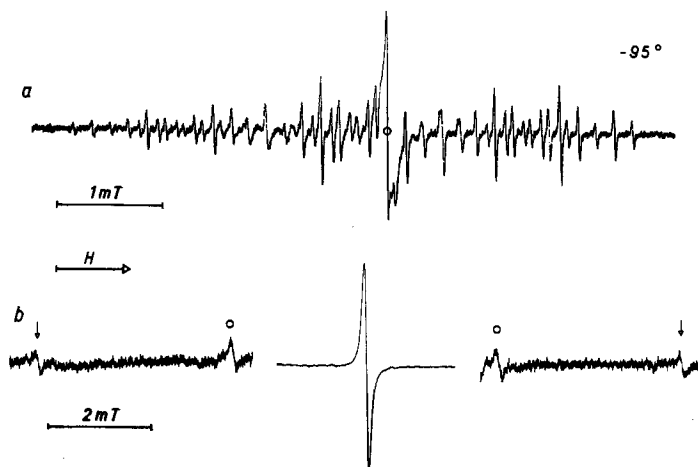


Fig. 9. ESR.-Spektren freier Radikale während der Bestrahlung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$  in 2-Methyl-tetrahydrofuran: a)  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$  (○) und  $\dot{\text{C}}\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ ; b)  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{O}$  mit  $^{13}\text{C}_\alpha$ - (↓) und  $^{13}\text{C}_\beta$ - (○)-Satelliten.

Decarbonylierung von  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HCO}$  statt. Unterhalb  $T \leq -65^\circ$  lassen sich die Acylradikale nachweisen. Ihre Konzentration sinkt stark mit steigender Temperatur. Wir halten es für unwahrscheinlich, dass dieser Effekt auch ausschliesslich auf die Decarbonylierung zurückzuführen ist, da im Bereich  $-65^\circ \leq T \leq -10^\circ$  Isopropylradikale nicht beobachtet werden konnten.

$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$  (**20**),  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  (**21**) und  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCH}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)$  (**22**): Während der UV.-Bestrahlung der  $\alpha$ -Hydroxyketone **20** und **21** in 2-Methyltetrahydrofuran ( $-100^\circ \leq T \leq +2^\circ$ , 3 Gew.-%) aufgenommene ESR.-Spektren zeigen

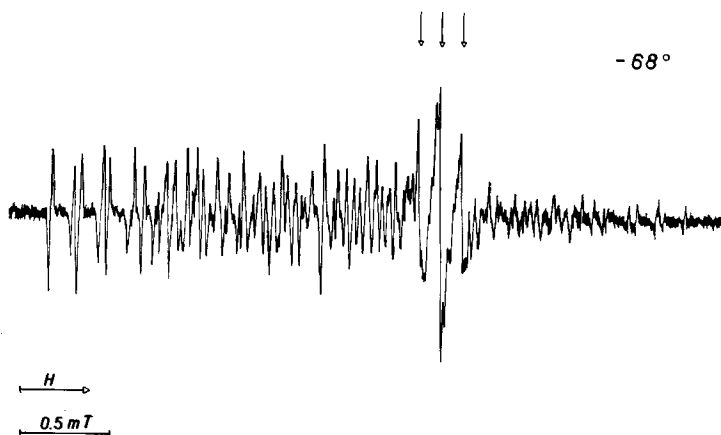


Fig. 10. ESR.-Spektrum freier Radikale während der Bestrahlung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCH}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)$  in Tetrahydrofuran.

intensive Linien von  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  (**20**) und  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  (**21**) sowie bei  $T \leq -65^\circ$  Resonanzen des Acetylradikals  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ . Ausserdem wird  $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$  in niedriger Konzentration beobachtet. Fig. 10 gibt ein ESR.-Spektrum wieder, das bei der Bestrahlung von Benzoin (**22**) in Tetrahydrofuran ( $T = -68^\circ$ , 15 Gew.-%) registriert wurde. Ausser den mit Pfeilen markierten Linien des Benzoylradikals  $(\text{C}_6\text{H}_5)\dot{\text{C}}\text{O}$ , das früher bereits von *Krusic* in Lösung gefunden wurde [44], zeigt Fig. 10 die Linien des  $\alpha$ -Hydroxybenzylradikals  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)$ . Dieses Radikal tritt nach der Phase der Resonanzen in Emission auf.

Alle beobachteten Radikale sind auf  $\alpha$ -Spaltung (1) der Ketone **20–22** zurückzuführen. Auch Produktanalysen und CIDNP.-Effekte [45–51] zeigen, dass Hydroxyketone vorwiegend durch  $\alpha$ -Spaltung zerfallen. Dies gilt auch für Acetoin  $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$ , für das *Zeldes* [8] das Radikal  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})\text{CH}_3$  ESR.-spektroskopisch nachwies.

Emissionslinien, wie in Fig. 10 für  $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)$  dargestellt, haben wir in dieser Arbeit auch bei der Photolyse von **17** und **19** unter bestimmten Bedingungen gefunden. Über dieses Phänomen und seine Deutung wird gesondert berichtet werden. Zur Literatur des Effektes sei auf die neuere Arbeit [52] verwiesen.

$\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}\text{HClCH}_3$  (**23**),  $\text{CH}_3\text{COCCl}(\text{CH}_3)_2$  (**24**),  $\text{CH}_2\text{ClCOCH}_2\text{Cl}$  (**25**),  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCH}_2\text{Cl}$  (**26**) und  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCHCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$  (**27**): In Fig. 11 ist ein Spektrum darge-

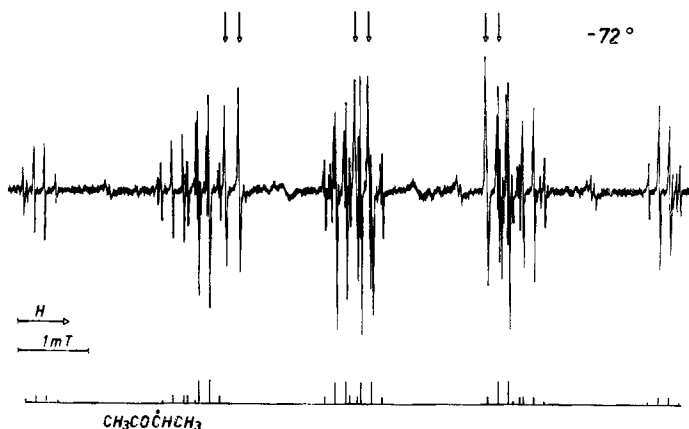
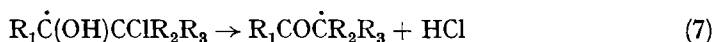


Fig. 11. ESR.-Spektrum freier Radikale während der Bestrahlung von  $\text{CH}_3\text{COCHClCH}_3$  in Methanol.

stellt, das bei Bestrahlung von **23** in Methanol ( $T = -72^\circ$ ) beobachtet wurde. Es zeigt Linien der Radikale  $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$  (Strichdiagramm) und  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  ( $\downarrow$ ). Einige weitere schwache Linien wurden nicht gedeutet. Wird Isopropylalkohol als Lösungsmittel eingesetzt ( $-50^\circ \leq T \leq +24^\circ$ , 5 Gew.-%), so findet man  $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ . Wie für **23** werden auch bei den anderen  $\alpha$ -chlorierten Ketonen vom Keton stammende Radikale  $\text{R}_1\text{CO}\dot{\text{C}}\text{R}_2\text{R}_3$  und vom Lösungsmittel abgeleitete Radikale nachgewiesen. So treten bei **24** in Methanol und Isopropylalkohol ( $-50^\circ \leq T \leq$

+ 10°, 5 Gew.-%) neben  $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$  die Radikale  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  und  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  auf; bei **25** und **26** in Dichlormethan ( $-65^\circ \leq T \leq +10^\circ$ , 3 Gew.-%) werden  $\text{CH}_2\text{ClCO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$  und  $\dot{\text{C}}\text{HCl}_2$  gefunden, und schliesslich liefert **27** in Tetrahydrofuran bei + 23°  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$ .

Bei den Ketonen **23-27** entsteht also jeweils ein formal durch Chloreliminierung gebildetes und ein durch Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel gebildetes Radikal. Dieser Befund kann durch Reaktion (4) gedeutet werden, wobei das entstehende Cl-Atom mit dem Lösungsmittel unter HCl-Bildung weiterreagiert. Andererseits könnten die Radikale aber auch durch primäre Photoreduktion (3) und anschliessende HCl-Eliminierung (7) gebildet werden [53]:



Beide Wege scheinen gleichermassen möglich: Für (4) gibt es an gasförmigen und flüssigen Systemen Beispiele [6] [54-55], doch ist auch Photoreduktion eines  $\alpha$ -chlorierten Ketons in [56] angedeutet. Weiterhin liefert die Reaktion von *t*-Butoxy- und Hydroxylradikalen mit  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CHOH}$  *via* (7) das Radikal  $\text{CH}_2\text{ClCO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$  [57-58].

**6. Aufspaltungsparameter und *g*-Faktoren.** - In den Tab. 1-4 sind die Aufspaltungsparameter und *g*-Faktoren aller im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Radikale zusammengestellt. Aufspaltungsparameter sind als Absolutwerte in milli-Tesla (mT) angegeben, wobei  $1 \text{ mT} \triangleq 10 \text{ Gauss}$ , und auf  $\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ mT}$  genau, sofern nichts anderes vermerkt ist. Der Fehler der *g*-Faktoren beträgt  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ . Weiterhin

Tabelle 1. Alkylradikale

Radikal	LM	T	Aufspaltungen	<i>g</i>	Lit.
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$	MCP	-15	$H_\alpha: 2,220; H_\beta: 2,684$	2,0026	[59]
$\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$	MCP	-15	$H_\alpha: 2,195; H_\beta: 2,855$	2,0026	[59]
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$	MCP	-70	$H_\alpha: 2,194; H_\beta: 2,469$	2,0026	[59]
	IP	-65	$^{13}\text{C}_\alpha: 4,13(5)^a); ^{13}\text{C}_\beta: 1,32(1)$		
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$	MCP	-70	$H_\beta: 2,274; ^{13}\text{C}_\alpha: 4,52(8)$	2,0026	[59]
	IP	-65	$^{13}\text{C}_\beta: 1,235$		
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{H}_5$	MCP	-71	$H_\alpha: 2,173; H_\beta: 2,454(\text{CH}_3)^b)$ $H_\beta: 2,621(\text{CH}_2)$	2,0027	[59]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{H}$	MCP	-15	$H_\alpha: 2,138; H_\beta: 2,547$	2,0026	[14]
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\dot{\text{C}}\text{CH}_3$	MCP	-17	$H_\beta: 2,224(\text{CH}_3); H_\beta: 3,290(\text{CH}_2)$	2,0027	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$	MCP	+30	$H_\alpha: 1,628; H_\alpha: 0,515$ $H_m: 0,179; H_\beta: 0,617$	2,0026	[14]
$\text{Cl}_2\dot{\text{C}}\text{H}$	DCM	-80	$H_\alpha: 1,679; ^{35}\text{Cl}: 0,34(3)$ $^{37}\text{Cl}: 0,28(3)$	2,0083	[60]

a) In Klammer gesetzte Zahlen bedeuten hier und im folgenden den Fehler in Einheiten der letzten Dezimale des Werts.

b) In Klammer gesetzte Gruppen kennzeichnen hier und im folgenden die Gruppe im Radikal, welcher der Kern zugehört.

Tabelle 2.  $\alpha$ -Hydroxy-alkylradikale

Radikal	LM	T	Aufspaltungen	<i>g</i>	Lit.
$\text{H}_3\dot{\text{C}}\text{OH}$	ME	0	$\text{H}_\alpha$ : 1,742; OH: 0,128	2,0033	[13]
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$	MCP	-53	$\text{H}_\beta$ : 1,936; OH: 0,078	2,0032	[13]
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$	ME	-53	$\text{H}_\beta$ : 1,974( $\text{CH}_3$ ); $\text{H}_\beta$ : 1,680( $\text{CH}_2$ ) $\text{H}_\gamma$ : 0,039		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$	MCP	-15	$\text{H}_\beta$ : 1,655	2,0031	
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7$	MCP	-43	$\text{H}_\beta$ : 1,970( $\text{CH}_3$ ); $\text{H}_\beta$ : 1,638( $\text{CH}_2$ ) $\text{H}_\gamma$ : 0,078	2,0031	
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$	MCP	-15	$\text{H}_\beta$ : 1,620	2,0031	
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	IP	-71	$\text{H}_\beta$ : 1,98(2)( $\text{CH}_3$ ); $\text{H}_\beta$ : 0,82(2)(CH)	2,0031	
$(\text{C}_6\text{H}_5)\dot{\text{C}}\text{OH}$	THF	-72	$\text{H}_\alpha$ : 1,496; OH: 0,124 $\text{H}_{o(1)}$ : 0,462; $\text{H}_{o(2)}$ : 0,517 <sup>a)</sup> $\text{H}_m$ : 0,161(9); $\text{H}_p$ : 0,597	2,0029	[9]
$(\text{C}_6\text{H}_5)\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}_3$	IP	+ 3	$\text{H}_\beta$ : 1,412; OH: 0,064 $\text{H}_{o(1)}$ : 0,469; $\text{H}_{o(2)}$ : 0,494 <sup>a)</sup> $\text{H}_m$ : 0,160; $\text{H}_p$ : 0,588	2,0030	[9]
$(\text{C}_6\text{H}_5)\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$	IP	+ 3	$\text{H}_\beta$ : 0,818; OH: 0,075 $\text{H}_{o(1)}$ : 0,466; $\text{H}_{o(2)}$ : 0,497 $\text{H}_m$ : 0,160; $\text{H}_p$ : 0,587	2,0030	
$(\text{C}_6\text{H}_5)\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	IP	-72	$\text{H}_\beta$ : 0,320; OH: 0,125 $\text{H}_{o(1)}$ : 0,467; $\text{H}_{o(2)}$ : 0,498 $\text{H}_m$ : 0,160; $\text{H}_p$ : 0,587	2,0030	
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{COCH}_3$	IP	+ 2	$\text{H}_\beta$ : 1,333; $\text{H}_\gamma$ : 0,252 OH: 0,211	2,0046	[8]
$\text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{COC}_2\text{H}_5$	IP	-55	$\text{H}_\beta$ : 0,763; $\text{H}_\gamma$ : 0,268( $\text{CH}_2$ ) OH: 0,242	2,0047	

a) Bezüglich Zuordnung von  $\text{H}_{o(1)}$  und  $\text{H}_{o(2)}$  siehe [9].

Tabelle 3.  $\alpha$ -Ketoradikale

Radikal	LM	T	Aufspaltungen	<i>g</i>	Lit.
$\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$	ME	-72	$\text{H}_\alpha$ : 1,882; $\text{H}_\beta$ : 2,229 $\text{H}_\gamma$ : 0,148	2,0040	[53]
$\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	ME	-72	$\text{H}_{\beta(1)}$ : 1,893; $\text{H}_{\beta(2)}$ : 2,034 <sup>a)</sup> $\text{H}_\gamma$ : 0,133	2,0040	
$\text{CH}_2\text{ClCO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	DCM	-55	$\text{H}_{\alpha(1)}$ : 1,925; $\text{H}_{\alpha(2)}$ : 1,968 <sup>b)</sup> $\text{H}_\gamma$ : 0,033; Cl: 0,03(1)	2,0045	[57]
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	DCM	-62	$\text{H}_{\alpha(1)}$ : 1,926; $\text{H}_{\alpha(2)}$ : 1,970	2,0043	
$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$	THF	+ 23	$\text{H}_\alpha$ : 1,404; $\text{H}_o$ : 0,41(2) $\text{H}_m$ : 0,14(2); $\text{H}_p$ : 0,494	2,0038	

a) Zwei inäquivalente Methylgruppen.

b) Zwei inäquivalente  $\alpha$ -Protonen.

enthalten die Tabellen Angaben zur Messtemperatur (in °C,  $\pm 3^\circ$ ) und zu den Lösungsmitteln, die durch die Abkürzungen MCP = Methylcyclopentan, IP = Isopropylalkohol, ME = Methanol, THF = Tetrahydrofuran, MTHF = 2-Methyltetrahydrofuran und DCM = Dichlormethan charakterisiert sind. Sind die Radikale schon von anderen Autoren unter anderen Bedingungen vermessen worden, so sind die ent-

Tabelle 4. Acylradikale

Radikal	LM	T	Aufspaltungen	<i>g</i>	$\Delta H_{ms}$	Lit.
$\dot{H}CO^a)$	MTHF	–103	$H_\alpha: 13,175(8)$	2,0003	0,33(4)	[61]
$CH_3\dot{C}O$	MTHF	–103	$H_\beta: 0,40(2)$	2,0005	0,25(4)	[30]
$C_2H_5\dot{C}O$	MTHF	– 83	$H_\beta: < 0,12^b)$	2,0006	0,23(5)	
$(CH_3)_2\dot{C}HCO$	MTHF	– 95	$H_\beta: < 0,15^b)$	2,0007	0,23(5)	
		–103	$^{13}C_\alpha: 11,36(3)$ $^{13}C_\beta: 4,67(3)$			
$(CH_3)_3\dot{C}CO$	MTHF	– 95		2,0008	0,32(5)	
$(C_6H_5)CH_2\dot{C}O$	MTHF	– 95	$H_\beta: < 0,04^b)$ $^{13}C_\alpha: 12,38(3)$ $^{13}C_\beta: 5,06(3)$	2,0007	0,10(1)	
$(C_6H_5)\dot{C}O$	THF	– 90	$H_o: 0,021(3)^e)$ $H_m: 0,118(3)$ $H_p: < 0,007^b)$	2,0006	0,012(2)	[44]


a)  $\dot{H}CO$  wurde während der Photolyse von Pivalaldehyd (3proz. Lösung) nachgewiesen.

b) Die obere Grenze für den Wert des Aufspaltungsparameters wurde durch Computersimulation der ESR.-Linie bestimmt.

e) Aufspaltungsparameter und *g*-Faktor dieses Radikals sind Messergebnissen von *E. J. Hamilton, Jr.*, entnommen.

sprechenden Literaturstellen angemerkt. In diesen Fällen sind die Radikale in die Tabellen aufgenommen, weil Aufspaltungsparameter und *g*-Faktoren im allgemeinen von Temperatur und Lösungsmittel abhängen. Tab. 4 enthält zusätzlich Linienbreiten der Acylradikale, gemessen in mT als Abstände der Extrema der Resonanzlinien in 1. Ableitung.

Für die meisten der in den Tab. 1–3 aufgeführten Radikale liegen *g*-Faktoren und Aufspaltungsparameter in den für Alkyl- und substituierte Alkylradikale üblichen Bereichen [62–63]. Die folgende Diskussion beschränkt sich deshalb auf einige Daten, die uns von besonderem Interesse scheinen.

a) Das ESR.-Spektrum des 1-Methylcyclopentylradikals  zeigt Aufspaltungen durch 3 äquivalente  $\beta$ -Protonen der  $CH_3$ -Gruppe (2,224 mT) und durch 4 äquivalente  $\beta$ -Protonen der beiden C(1) benachbarten  $CH_2$ -Gruppen (3,290 mT). Aufspaltungen von  $\beta$ -Protonen in Alkylradikalen hängen vom Winkel  $\theta$  ab, den die Symmetrieachse des einfach besetzten  $\pi$ -Orbitals an C(1) mit der durch C(1), C(2) und  $H_\beta$  gelegten Ebene einschliesst. Für Radikale mit innerer Beweglichkeit gilt die erstmals von *Heller & McConnell* angegebene Formel [62–63]

$$a_{\beta'}^2 = A + \frac{1}{2}B \langle \cos^2\theta \rangle \quad (8)$$

worin A und B Konstanten sind und  $\langle \rangle$  den Mittelwert über innere Bewegungen kennzeichnet. Für die Konstanten sind Werte in den Bereichen  $0 \leq A \leq 0,5$  mT und  $4,0$  mT  $\leq B \leq 4,5$  mT vorgeschlagen worden [62–63]. Die für 1-Methylcyclopentyl beobachteten Werte gestatten eine weitere Eingrenzung dieser Bereiche: Zunächst ist die innere Rotation der CH<sub>3</sub>-Gruppe sicher als praktisch frei zu betrachten, so dass

$$a_{\beta}(\text{CH}_3) = A + \frac{1}{2} B \quad (9)$$

wird. Weiter bedeutet die Äquivalenz der  $\beta$ -CH<sub>2</sub>-Protonen gleiches  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  für alle 4 Protonen. Aus Molekelmodellen geht hervor, dass das Radikal innerhalb des 5-Rings nahezu starr ist. Mit einem H–C–H-Bindungswinkel von 120° folgt daraus für die CH<sub>2</sub>-Protonen  $\theta = 30^\circ, 150^\circ$  und

$$a_{\beta}(\text{CH}_2) = A + \frac{3}{4} B \quad (10)$$

(9) und (10) werden auch dadurch gestützt, dass die Aufspaltungsparameter nur wenig von der Temperatur abhängen. Setzt man die Messwerte in (9) und (10) ein, so ergibt sich

$$A = 0,092 \text{ mT} \quad B = 4,264 \text{ mT} \quad (11)$$

Diese Werte liegen in den oben angegebenen Bereichen.

b) In der vorliegenden Arbeit sind <sup>13</sup>C-Aufspaltungsparameter des *t*-Butyl- und des Isopropylradikals in flüssigen Lösungen erstmals bestimmt worden (Tab. 1). Da <sup>13</sup>C-Aufspaltungen von Radikalzentren C<sub>α</sub> direkt den 2s-Charakter der ungepaarten Elektronen angeben [62–63] und dieser durch die sterische Struktur der Radikale bestimmt ist, geben die Messwerte über die Planarität der Radikalzentren Aufschluss. Während die planare Struktur des Methylradikals  $\cdot\text{CH}_3$  gesichert ist [64], wurde die Struktur des *t*-Butylradikals in letzter Zeit stark umstritten. Ausgehend von einer Betrachtung der Elektronegativitäten von Zentralatom und Liganden in Molekeln des Typs AB<sub>3</sub> schlug *Pauling* eine pyramidale Struktur für  $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$  vor [65]. *Wood et al.* gelang es [66], die Aufspaltung von C<sub>α</sub> für  $\dot{\text{C}}(\text{CD}_3)_3$  (<sup>13</sup>C angereichert an C<sub>α</sub>) in fester Matrix zu a<sub>Cα</sub> = 4,57 mT zu bestimmen. Aus der geringen positiven Differenz zwischen diesem Wert und dem des Methylradikals schlossen sie auf eine geringe, aber von Null verschiedene Abweichung von der planaren Struktur. Für eine nicht-planare Geometrie werteten die Autoren auch den Abfall von a<sub>Cα</sub> um 0,05 mT und den Anstieg von a<sub>Hβ</sub> um 0,03 mT im Temperaturbereich von –100° bis +25°, sowie das Ergebnis von INDO-Berechnungen von a<sub>Cα</sub>, und schlugen als C–C–C-Bindungswinkel 117° vor. Beide Arbeiten wurden kürzlich von *Symons* [67] kritisiert, der darauf hinwies, dass der Wert von a<sub>Cα</sub> auch mit einer planaren Struktur des Radikals verträglich ist und durch Spinpolarisationseffekte gedeutet werden kann.

Unsere Messwerte der Aufspaltungen von Isopropyl und *t*-Butyl sind in Tab. 5 zur vergleichenden Diskussion den aus der Literatur bekannten Daten für Methyl und Äthyl [68] gegenübergestellt.

Die Abnahme der Protonenaufspaltungsparameter mit wachsender Zahl der Methylgruppen lässt sich zwanglos durch eine Delokalisation des ungepaarten Elektrons über die Substituenten deuten [69]. Bei Annahme planarer Struktur aller in



Tabelle 5. ESR.-Daten einfacher Alkytrradikale in Lösung

Radikal	$a_{H\alpha}$ <sup>a)</sup>	$a_{H\beta}$ <sup>a)</sup>	$a_{C\alpha}$ <sup>a)</sup>	$a_{C\beta}$ <sup>a)</sup>	$T$ <sup>b)</sup>
$\cdot CH_3$	2,304	–	3,834	–	–177
$\cdot CH_2CH_3$	2,238	2,687	3,907	1,357	–178
$\cdot CH(CH_3)_2$	2,194	2,469	4,13	1,32	– 70
$\cdot C(CH_3)_3$	–	2,274	4,52 <sup>c)</sup>	1,235	– 70

a) in mT.  
b) in °.  
c) feste Matrix: 4,57 mT [66].

Tab. 5 angegebenen Radikale liefert derselbe Effekt den Abfall von  $a_{C\beta}$ , das nach der *Karplus-Fraenkel-Relation* [62–63] der Spinpopulation an  $C_\alpha$  in guter Näherung proportional sein sollte. Auch der Anstieg von  $a_{C\alpha}$  mit steigender Methylgruppen-substitution widerspricht nach unserer Meinung einer planaren Radikalstruktur nicht, da die Spinpolarisation des 2s-Orbitals an  $C_\alpha$  nach der erwähnten Relation mit steigender Zahl der  $\beta$ -C-Atome anwächst. Damit sind die Aufspaltungsparameter aller Radikale mit einer planaren Geometrie verträglich. Wie *Symons* [67] führen wir die Unterschiede der Aufspaltungsparameter auf Spinpolarisationsphänomene zurück. Dies wird auch dadurch gestützt, dass wir im Temperaturbereich von  $-98^\circ$  bis  $+17^\circ$  einen geringe Abnahme von  $a_{H\beta}$  für  $\cdot C(CH_3)_3$  um 0,0075 mT fanden, die nahelegt, den von *Wood* [66] angegebenen Anstieg von  $a_{H\beta}$  auf Matrixeinflüsse zurückzuführen.

c) Verglichen mit der umfangreichen Literatur über die ESR.-Spektren von  $\pi$ -elektronischen Radikalen gibt es bisher nur wenige Arbeiten über Radikale, in denen das ungepaarte Elektron ein Kohlenstoff- $\sigma$ -Orbital besetzt [62–63]. Zu diesen Radikalen gehören die Acylradikale (Tab. 4), von denen bisher das Formylradikal  $\dot{H}CO$  in fester Matrix [30] [61], das Acetylradikal  $CH_3\dot{C}O$  in fester Matrix [30], das Radikal  $HOOC-CH_2-\dot{C}O$  in fester Matrix [70] und das Benzoylradikal  $(C_5H_5)\dot{C}O$  in fester Matrix [30] und in Lösung [44] ESR.-spektroskopisch beobachtet wurden. *Bennett* [30] hat die ESR.-Parameter dieser Radikale eingehend diskutiert und festgestellt, dass 1. der Bindungswinkel R–C–O für alle Radikale etwa  $130^\circ$  beträgt und dass 2. die Spinpopulationen  $\rho$  an den Zentren R, C und O etwa 0,25, 0,55 und 0,20 betragen. Das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ist in guter Näherung  $sp^2$ -hybridisiert. Die angegebene Verteilung der Spinpopulationen erklärt die grossen Werte der  $^{13}C$ -Aufspaltungen von  $C_\alpha$  ( $\sim 13,2$  mT) und  $C_\beta$  ( $\sim 5,0$  mT). Wie zuerst von *Adrian* [71] für  $\dot{H}CO$  formuliert, lässt sich die hohe Spinpopulation an R durch Partizipation der nichtbindenden Grenzstruktur  $R\cdot: C=O$  interpretieren. Für  $CH_3\dot{C}O$  und  $HOOC-CH_2-\dot{C}O$  wurden Aufspaltungen durch die  $\beta$ -Protonen von  $+0,5$  mT [30] bzw.  $-0,3$  mT [70] beobachtet. Diese überraschend kleinen Werte deuten daraufhin, dass sich positive Beiträge durch Hyperkonjugation (von  $\rho_C$ ) und negative Beiträge durch Spinpolarisation (von  $\rho_R$ ) nahezu aufheben [30]. Schliesslich ist die grosse negative Abweichung der  $g$ -Faktoren der Acylradikale vom  $g$ -Faktor des freien Elektrons ( $g_e = 2,00232$ ) auf Beiträge angeregter Strukturen ( $\sigma \rightarrow \pi_{CO}^*$ ) zurückgeführt worden [71].

Wie aus Tab. 4 hervorgeht, konnten wir eine Reihe von Acylradikalen in Lösung beobachten, von denen vier bisher nicht bekannt waren. Ihre Aufspaltungsparameter ähneln denen der bisher bekannten Radikale und stützen die oben ausgeführten Deutungen. Die auffallend kleinen Werte der Aufspaltungen durch  $\beta$ -Protonen und die grossen Aufspaltungen durch  $\beta$ - $^{13}\text{C}$ -Kerne weisen darauf hin, dass auch bei den hier gefundenen Radikalen die nicht bindende Grenzstruktur  $\text{R}\cdot\text{:CO}$  die Gesamtstruktur wesentlich beeinflusst. Schliesslich zeigen die  $g$ -Faktoren einen kleinen, aber eindeutigen Anstieg mit wachsender Zahl der  $\text{C}_\beta$  benachbarten C-Atome. Dieser Effekt wird von uns ebenfalls auf beträchtliche Delokalisation des Elektrons in das  $\sigma$ -Gerüst der Reste R zurückgeführt, in denen dem Orbital des Elektrons besetzte Orbitale durch Spin-Bahn-Kopplung zugemischt werden.

**7. Schlussbemerkung.** – Die Radikalreaktionen (1), (3) und (4) angeregter Ketone können, wie diese Arbeit zeigt, eingesetzt werden, spezifische kurzlebige Radikale zur ESR.-Untersuchung direkt im Messkopf des Spektrometers zu erzeugen. Bei genügend starker UV.-Bestrahlung werden auch in niederviskosen Lösungen Radikalkonzentrationen erreicht, die so gross sind, dass intensitätsschwache Einzelheiten der Spektren, wie Resonanzen 2. Ordnung und  $^{13}\text{C}$ -Satelliten bequem analysiert werden können. Damit ist die UV.-Bestrahlung von Ketonen eine Methode zur Erzeugung kurzlebiger Radikale für ESR.-Untersuchungen, die die bestehenden Techniken ergänzt.

Andererseits liefert die Interpretation der ESR.-Spektren für Ketone unbekannter Photochemie sofort die Struktur der entstehenden Radikale und Hinweise auf die ablaufenden Primärprozesse. Dies ist in dieser Arbeit für 27 Ketone belegt. Aus den vorgelegten Ergebnissen ergeben sich qualitative Korrelationen von Ketonstruktur und Primärprozessen:

1. Bei Dialkylketonen ohne Heterosubstituenten nimmt die Tendenz zur  $\alpha$ -Spaltung (1) auf Kosten der Photoreduktion (3) mit anwachsender  $\alpha$ -Alkylierung zu. Bevorzugt entsteht bei  $\alpha$ -Spaltung das thermodynamisch stabilere der beiden möglichen Alkylradikale. Dies deutet darauf hin, dass der Übergangszustand für (1) wesentlich durch die Stabilität der Produkte bestimmt wird und stimmt mit dem photochemischen Verhalten  $\alpha$ -methylierter Cycloalkanone überein [2] [72].

2. Aryl-Alkyl-Ketone reagieren stets bevorzugt durch intermolekulare Photoreduktion.

3.  $\alpha$ -Hydroxyketone zerfallen durch  $\alpha$ -Spaltung, und

4.  $\alpha$ -Chlor substituierte Ketone reagieren unter Chloreliminierung.

Bei bekannten Terminationskonstanten  $k_t$  folgen schliesslich die Radikalbildungsraten I aus den stationären Radikalkonzentrationen, da

$$[\text{R}\cdot] = (\text{I}/2k_t)^{1/2}. \quad (12)$$

Die Bildungsraten sind den Quantenausbeuten der Reaktionen proportional, die damit ebenfalls ESR.-spektroskopisch bestimmt werden können. Wir haben diese bisher nicht genutzte Möglichkeit am Di-*t*-butylketon **10** überprüft, dessen Reaktionen und Quantenausbeuten bekannt sind. Die Terminationskonstante des *t*-Butylradikals wurde durch Analyse der Zeitabhängigkeit des ESR.-Signals bei intermittierender Bestrahlung bestimmt [73]; die Bildungsrate aus Extinktion und Quanten-

fluss der UV.-Quelle (Fig. 2) abgeschätzt. Mit der Quantenausbeute  $\Phi = 0,7$  für Reaktion (1) [34] nach (12) berechnete Radikalkonzentrationen stimmten gut mit den beobachteten überein.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die grosszügige Unterstützung dieser Arbeit.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Bryce-Smith, Specialist Periodical Reports, «Photochemistry», Vol. 1–3, Chapt. III, The Chemical Society, London 1970–72.
- [2] J.C. Dalton & N.J. Turro, Ann. Rev. phys. Chemistry 21, 499 (1970).
- [3] A.A. Lamola & N.J. Turro, Techn. org. Chemistry 14, 191 (1969).
- [4] P.J. Wagner & G.S. Hammond, Advan. Photochemistry 5, 89 (1968).
- [5] P.J. Wagner, Accounts chem. Research 4, 168 (1971).
- [6] J.R. Majer & J.P. Simons, Advan. Photochemistry 2, 137 (1964).
- [7] H. Zeldes & R. Livingston, J. chem. Physics 45, 1946 (1966).
- [8] H. Zeldes & R. Livingston, J. chem. Physics 47, 1465 (1967).
- [9] R. Wilson, J. chem. Soc. (B) 1968, 84 und 1581.
- [10] H. Paul & H. Fischer, Chem. Commun. 1971, 1038.
- [11] M. Kasha, J. optic. Soc. America 38, 929 (1948).
- [12] J.G. Calvert & J.N. Pitts, Jr., «Photochemistry», p. 783, J. Wiley 1966.
- [13] R. Livingston & H. Zeldes, J. chem. Physics 44, 1245 (1966).
- [14] P.J. Krusic & J.K. Kochi, J. Amer. chem. Soc. 90, 7155 (1968).
- [15] B.G. Segal, M. Kaplan & G. K. Fraenkel, J. chem. Physics 43, 4191 (1965).
- [16] S. Noda, K. Fueki & Z. Kuri, J. chem. Phys. 49, 3287 (1968).
- [17] N.C. Yang & D.H. Yang, J. Amer. chem. Soc. 80, 2913 (1958); R. Doepfer & G.J. Mains, J. Amer. chem. Soc. 83, 294 (1961).
- [18] P. Ausloos, Can. J. Chemistry 36, 400 (1958).
- [19] R. Doepfer & G.J. Mains, J. phys. Chemistry 66, 690 (1962).
- [20] J.M. Jarvie & A.H. Laufer, J. phys. Chemistry 68, 2557 (1964).
- [21] G.B. Watts & K.U. Ingold, J. Amer. chem. Soc. 94, 491 (1972).
- [22] S.S. Hammond, E.J. Hamilton, Jr., S.A. Weiner, H.J. Hefter & A. Gupta, Spec. Publ., XXIIIrd Intern. Congress of pure and appl. Chemistry, Vol. 4, 257 (1971).
- [23] D.M. Golden & S.W. Benson, Chem. Rev. 69, 125 (1969).
- [24] C.M. Previtali & J.C. Scaiano, J. chem. Soc. Perkin II 1972, 1672.
- [25] H.E. O'Neal & C.W. Larson, J. phys. Chemistry 73, 1011 (1969).
- [26] P. Ausloos & R.E. Rebbert, J. Amer. chem. Soc. 83, 4897 (1961).
- [27] N.C. Yang, S.P. Elliott & B. Kim, J. Amer. chem. Soc. 91, 7551 (1969).
- [28] C.H. Bamford & R.G.W. Norrish, J. chem. Soc. 1938, 1531.
- [29] P.J. Wagner & G.S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 88, 1245 (1966).
- [30] J.E. Bennett & B. Mile, Trans. Farad. Soc. 67, 1587 (1971).
- [31] J.A. den Hollander, R. Kaptein & P. A. T. M. Brand, Chem. Physics Letters 10, 430 (1971).
- [32] N.C. Yang & E.D. Feit, J. Amer. chem. Soc. 90, 504 (1968).
- [33] B. Blank, P.G. Mennitt & H. Fischer, XXIIIrd Intern. Congress of pure and appl. Chemistry, Vol. 4, 1 (1971).
- [34] N.C. Yang, E.D. Feit, Man Him Hui, N.J. Turro & J.C. Dalton, J. Amer. chem. Soc. 92, 6974 (1970).
- [35] M. Tomkiewicz, A. Groen & M. Cocivera, Chem. Physics Letters 10, 39 (1971).
- [36] F.D. Lewis, Tetrahedron Letters 1970, 1373.
- [37] F.D. Lewis & J.G. Magyar, J. org. Chemistry 37, 2102 (1972).
- [38] P.J. Wagner & J.M. McGrath, J. Amer. chem. Soc. 94, 3849 (1972).
- [39] F.D. Lewis & T.A. Hilliard, J. Amer. chem. Soc. 94, 3852 (1972).
- [40] G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorf & J. Weinlich, Tetrahedron Letters 1963, 1863.
- [41] P.S. Engel, J. Amer. chem. Soc. 92, 6074 (1970).
- [42] W.K. Robbins & R.H. Eastman, J. Amer. chem. Soc. 92, 6077 (1970).

- [43] *W.K. Robbins & R.H. Eastman*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 6076 (1970).  
 [44] *P.J. Krusic & T.A. Rettig*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 722 (1970).  
 [45] *G.P. Laroff & H. Fischer*, in Vorbereitung.  
 [46] *G. Kornis & P. DeMayo*, Can. J. Chemistry *42*, 2822 (1964).  
 [47] *M. Cocivera & A.M. Trozzolo*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 1772 (1970).  
 [48] *G.L. Closs & D.R. Paulson*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 7229 (1970).  
 [49] *A. Ledwith, P.J. Russell & L.H. Sutcliffe*, J. chem. Soc. Perkin II *1972*, 1925.  
 [50] *E.J. Baum, L.D. Hess, J.R. Wyatt & J.N. Pitts, Jr.*, J. Amer. chem. Soc. *91*, 2461 (1969).  
 [51] *B. Blank & H. Fischer*, Helv. *56*, 506 (1973).  
 [52] *S.K. Wong, D.A. Hutchinson & J.K.S. Wan*, J. chem. Physics *58*, 985 (1973) und dort angegebene Zitate.  
 [53] *A.L. Buley, R.O.C. Norman & R.J. Pritchett*, J. chem. Soc. (B) *1966*, 849.  
 [54] *J.C. Sheehan & R.M. Wilson*, J. Amer. chem. Soc. *86*, 5277 (1964).  
 [55] *J.A. Barltrop & A. Thomson*, J. chem. Soc. (C) *1968*, 155.  
 [56] *J.R. Majer, C. Olavesen & J.C. Robb*, J. chem. Soc. (B) *1971*, 48.  
 [57] *A.J. Bowles, A. Hudson & R.A. Jackson*, Chem. Physics Letters *5*, 552 (1970).  
 [58] *K. Möbius, K. Hoffmann & M. Plato*, Z. Naturforschung *23a*, 1209 (1968).  
 [59] *H. Fischer*, J. phys. Chemistry *73*, 3834 (1969) und dort angegebene Zitate.  
 [60] *M. Lehnig & H. Fischer*, Z. Naturforschung *27a*, 1300 (1972).  
 [61] *R.W. Holmberg*, J. chem. Physics *51*, 3255 (1969).  
 [62] *J.E. Wertz & J.R. Bolton*, «Electron Spin Resonance», McGraw Hill, 1972, p. 112ff.  
 [63] *K. Scheffler & H.B. Stegmann*, «Elektronenspinresonanz», Springer-Verlag, 1970, p. 140ff.  
 [64] *G. Herzberg*, «The Spectra and Structures of Simple Free Radicals», Cornell University Press, 1971.  
 [65] *L. Pauling*, J. chem. Physics, *51*, 2767 (1969).  
 [66] *D.E. Wood, L.F. Williams & R.F. Sprecher*, J. Amer. chem. Soc. *94*, 6241 (1972).  
 [67] *M.C.R. Symons*, Tetrahedron Letters *1973*, 207.  
 [68] *R.W. Fessenden*, J. phys. Chemistry *71*, 74 (1967).  
 [69] *R.W. Fessenden & R.H. Schuler*, J. chem. Physics *39*, 2147 (1963).  
 [70] *R.C. McCalley & A.L. Kwiram*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 1441 (1970).  
 [71] *F.J. Adrian, E.L. Cochran & V.A. Bowers*, J. chem. Physics *36*, 1661 (1962).  
 [72] *J.C. Dalton, D.M. Pond, D.S. Weiss, F.D. Lewis & N.J. Turro*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 2564 (1970).  
 [73] *E.H. Hamilton, Jr. & H. Fischer*, J. phys. Chemistry *77*, 722 (1973).

## 155. The Interaction of *Walsh*-Orbitals in Diademane and Related Hydrocarbons

by **Edgar Heilbronner, Rolf Gleiter, Toshihiko Hoshi**  
and **Armin de Meijere**

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel and  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(16. IV. 73)

*Summary.* To obtain further information concerning the interaction between *Walsh*-orbitals of 'conjugated' cyclopropane rings, the photoelectron spectra of the following compounds have been recorded: bicyclo[4.1.0]heptane **1**, *cis*- and *trans*-tricyclo[5.1.0<sup>3,5</sup>]octane **2**, **3**, diademane **4**, *trans*-pentacyclo[3.3.2.0<sup>2,9</sup>.0<sup>4,10</sup>.0<sup>6,8</sup>]decane **5** and bicyclo[4.1.0]heptene-2 **6**. The first bands in the PE.-spectra of these compounds have been assigned on the basis of a ZDO HMO-approximation. For **2** and **4** the value for resonance integral between linked 2p atomic orbitals of two adjacent eclipsed cyclopropane rings is found to be  $-1.73$  eV.