

- [11] R. Ratcliffe & R. Rodehorst, J. org. Chemistry 35, 4000 (1970).  
 [12] G. Büchi & N. C. Yang, J. Amer. chem. Soc. 79, 2318 (1957).  
 [13] E. N. Marvell, T. Chadwick, G. Caple, Th. Gosink & G. Zimmer, J. org. Chemistry 37, 2982 (1972).  
 [14] J. Attenburrow et al., J. chem. Soc., 1952, 1104.  
 [15] R. S. Monson, Advanced Organic Synthesis, Academic Press, N. Y. 1971, S. 3-4.  
 [16] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 56, 1948 (1973).  
 [17] M. P. Zink, J. Ehrenfreund & H. R. Wolf, Helv. 57, in Vorbereitung.  
 [18] W. Skorianetz & G. Ohloff, Helv. 56, 2151 (1973).  
 [19] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 56, 1956 (1973).  
 [20] M. Mousseron-Canet & J. C. Mani, Bull. Soc. Chim. France 1966, 3285.

### 103. Photochemische Primärreaktionen $\alpha$ -verzweigter aliphatischer Ketone und Aldehyde in Lösung<sup>1)</sup>

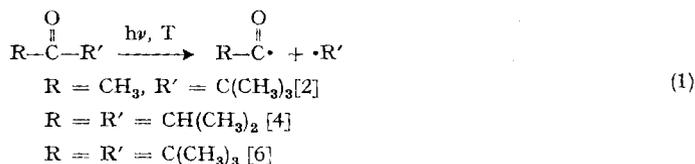
von **Bernd Blank**<sup>2)</sup>, **Andreas Henne** und **Hanns Fischer**

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

(28. I. 74)

*Summary.* UV-Irradiation of methyl *t*-butyl ketone, di-*t*-butyl ketone, pivalaldehyde and isobutyraldehyde in benzene solution leads to chemically induced dynamic nuclear polarization (CIDNP.) of the parent compounds and of various reaction products. CIDNP.-effects and product distributions establish type I  $\alpha$ -cleavage predominantly of triplet state molecules as the major primary photochemical step for all the four  $\alpha$ -branched carbonyl compounds. In chlorinated solvents singlet reactions interfere with the triplet processes.

**1. Einleitung.** - In den letzten Jahren haben wir und andere in einer Reihe von Arbeiten [1-9] die Analyse chemisch induzierter Kernpolarisationseffekte (CIDNP.) bei photochemischen Reaktionen aliphatischer Ketone und Aldehyde in Lösung zur Bestimmung der Primärprozesse herangezogen. Insbesondere ist durch CIDNP.-Untersuchungen in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen der Produktverteilungen [10] [11] gezeigt worden, dass die Anregung von Methyl-*t*-butylketon [2], Diisopropylketon [4] und Di-*t*-butylketon [6] im Bereich  $250 \leq \lambda \leq 350$  nm zur  $\alpha$ -Spaltung (Type I) vorwiegend aus einem Triplettzustand führt,



an die sich Sekundärprozesse der entstehenden Acyl- und Alkylradikale anschliessen. Bei photochemischen Reaktionen in Flüssigkeiten und in der Gasphase nachgewiesene Produkte [12-14] lassen erkennen, dass Gl. (1) auch für  $\alpha$ -verzweigte rein ali-

<sup>1)</sup> 17. Mitt. über CIDNP; 16. Mitt., s. [1].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation von B. Blank, Universität Zürich, Juli 1973.

phatische Aldehyde ( $R = H$ ) als Primärprozess auftritt. Neben dieser Reaktion wird, insbesondere bei  $\alpha$ -Arylaldehyden,  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Aldehyden und bei rein aliphatischen Aldehyden für  $\lambda \leq 270$  nm eine intramolekulare Decarbonylierung nach Gl. (2) gefunden,



die nicht über freie Radikale abläuft [9] [13–15]. In der vorliegenden Arbeit werden CIDNP-Effekte und Produktverteilung bei der Photolyse von Pivalaldehyd ( $R = C(\text{CH}_3)_3$ ) und Isobutyraldehyd ( $R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) in Lösung untersucht und mit entsprechenden Ergebnissen für Methyl-*t*-butylketon und Di-*t*-butylketon verglichen. Es wird gezeigt, dass bei allen untersuchten Substanzen die  $\alpha$ -Spaltung nach Gl. (1) aus Triplettzuständen vorherrscht.

**2. Experimentelles.** – Lösungen der Ketone und Aldehyde wurden bei  $26 \pm 3^\circ\text{C}$  im modifizierten Messkopf eines HA-100 D Protonen NMR.-Spektrometers (*Varian*) der Strahlung einer wassergekühlten kW-Hg-Höchstdrucklampe (*Philips* SP 1000 W) ausgesetzt. Die Anordnung ist in Fig. 1 angegeben. Zur Absorption des grössten Teils der sichtbaren und infraroten Strahlung

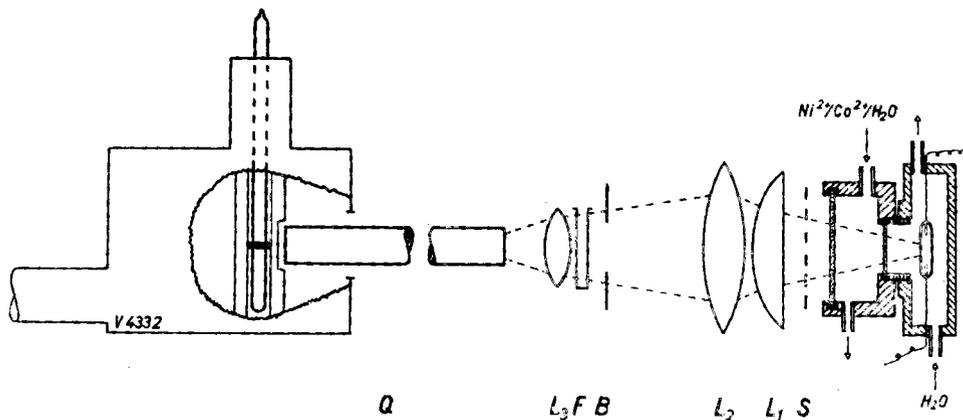


Fig. 1. Messanordnung:  $L_1, L_2, L_3$ : Linsen aus Suprasil, S: Verschluss, B: Blende, Q: Lichtleiter, F: Küvette für Filterlösungen und Halterung für Filtergläser, Strahlengang etwa maßstabgetreu

dient eine Filterlösung (250 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 50 g  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1 l  $\text{H}_2\text{O}$ , Schichtdicke 3 cm [16]), die eine auf das Lampengehäuse aufgesetzte Küvette durchfließt. Der UV.-Anteil wird über ein Linsensystem und einen als Lichtleiter dienenden Suprasilrundstab (Länge 350 mm, Durchmesser 11 mm) der Probenlösung im NMR.-Messkopf zugeführt. Die spektrale Verteilung der genutzten Strahlung ist für eine ähnliche Anordnung in [17] beschrieben. Sie liegt im Bereich  $260 \leq \lambda \leq 350$  nm mit einem ausgeprägten Maximum des Kontinuums bei etwa 300 nm. Der Quantenfluss im Messröhrchen beträgt  $5 \cdot 10^{17}$  Quanten/s. Der NMR.-Messkopf (V4332 *Varian*) ist ohne Beeinträchtigung der Spektrometerempfindlichkeit durch Entfernen eines Teils der Gehäuserückwand und der Glaträger der Sendespule, sowie Ersatz der Glasteile des Inserts durch Quarzmaterial modifiziert worden, um die UV.-Bestrahlung der Messlösung im Bereich der Empfängerspule zu ermöglichen. NMR.-Spektren der Messlösungen wurden vor, während und nach Bestrahlung in konventioneller Weise aufgenommen. Die Zuordnung der Übergänge zu bestimmten Produkten erfolgte durch Vergleich der Linienlagen mit denen authentischer Substanzen. Chemikalien wurden von den Firmen *Fluka*, *Merck* und *Schuchard* in der reinsten verfügbaren Form bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

M. Rey und A. S. Dreiding vom Organisch-chemischen Institut der Universität Zürich danken wir für eine Probe von Tri-*n*-butylzinnhydrid, der Ciba-Geigy AG für deuterierte Lösungsmittel.

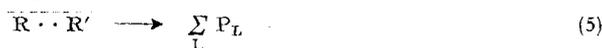
Experimentelle Verstärkungsfaktoren wurden nach Gl(3) [18]

$$V_s = \frac{\Delta I}{I_0(t)} \cdot \frac{t}{T_1} \quad (3)$$

aus den Intensitäten  $\Delta I = I - I_0$  der Signale während und  $I_0(t)$  nach Bestrahlungsende zur Zeit  $t$  bestimmt. Die Relaxationszeitkonstanten  $T_1$  wurden nach der «rapid passage» Methode [19] und aus dem Abfall der CIDNP.-Effekte nach Bestrahlungsende ermittelt. Für alle Linien eines Multipletts wurde die gleiche Konstante  $T_1$  verwandt.

**3. Analyse und Simulation der CIDNP. – Effekte.** – Zur Analyse der CIDNP.-Effekte wurde die vor allem von Adrian [20] und Kaptein [21] entwickelte Radikalpaartheorie in der Hochfeldapproximation eingesetzt. Die qualitative Analyse erfolgte in vielen Fällen mit den einfachen Regeln von Kaptein [21], nach denen die Phasen der CIDNP.-Effekte (Nettoeffekte: A: verstärkte Absorption, E: Emission; Multiplett-Effekte A/E, E/A) von der Art der Radikalpaarbildung (Singulett- oder Triplettzerfall des Ketons, S, T; Begegnung unkorrelierter Radikale, F), von der Art der Produktbildung (Radikalpaarprodukte oder Produkte von Reaktionen der einzelnen Radikale des Paares mit anderen Spezies), von der Differenz der  $g$ -Faktoren der Radikale, von den Aufspaltungsparametern  $a$  der Kerne in den Radikalen und ihrer Anordnung, sowie von den Spin-Spin-Kopplungen der Kerne in den Produkten abhängen. Diese Regeln haben sich in vielen Fällen als zweckmässig erwiesen, obwohl ihre Gültigkeit nicht allgemein ist [1–8] [22] [23]. Zur Bestimmung der relativen Wahrscheinlichkeiten verschiedener Reaktionen eines Radikalpaars aus CIDNP.-Effekten verwenden wir in [2] abgeleitete Formeln.

Die Simulation von CIDNP.-Spektren wurde mit einem von Kaptein [21] und den Hollander [4] entwickelten Programm an der IBM 370–155 des Rechenzentrums der Universität Zürich durchgeführt. Es berechnet relative Linienintensitäten und Verstärkungsfaktoren allein aus Differenzen von Populationswahrscheinlichkeiten  $p_K$  der Produktzustände  $|K\rangle$  und vernachlässigt damit Einflüsse von Relaxationsprozessen in den Produkten [24 [25]. Für eine vorgegebene Radikalpaarreaktion mit Produkten  $P_L$



werden im einzelnen die Populationswahrscheinlichkeiten  $p_K$  der Zustände  $|K\rangle = \sum_L |L\rangle$  des Produktgemischs  $\sum_L P_L$  nach

$$p_K = \sum_k | \langle k | K \rangle |^2 p_k \quad (6)$$

aus den Reaktionswahrscheinlichkeiten  $p_k$  der Radikalpaarzustände  $|k\rangle$  und den Koeffizienten der Entwicklung  $|K\rangle = \sum_k \langle k | K \rangle |k\rangle$  erhalten. Die Entwicklungskoeffizienten ergeben

sich bei der Berechnung der Linienlagen im NMR.-Spektrum des Produktgemischs; die  $p_k$  sind für den vorliegenden Paarbildungsmodus charakteristische Funktionen [21] mehrerer Parameter:  $P$ , der Gesamtwahrscheinlichkeit mindestens einer Wiederbegegnung der beiden Radikale eines Paares,  $k_R$ , der Wahrscheinlichkeit einer Reaktion bei Begegnung im Singulettzustand,  $m$ , einer Diffusionskonstanten,  $J$ , des Austauschintegrals im Radikalpaar, und  $X_k$ , eines Elements der Mischung von S- und  $T_0$ -Zuständen.  $X_k$  ergibt sich nach

$$X_k = m \pi^{1/2} \Omega_k^2 \omega_k^{-3/2} \quad (7)$$

$$\omega_k = (J^2 + \Omega_k^2)^{1/2} \quad (8)$$

$$\Omega_k = \frac{1}{2} \left\{ (g - g') \beta \hbar^{-1} H_0 + \sum_i a_i M_{ik} - \sum_j a_j M_{jk} \right\} \quad (9)$$

aus den Aufspaltungsparametern der Kerne in  $R \cdot$  ( $i$ ) und  $R' \cdot$  ( $j$ ), ihren Kernspinquantenzahlen für den Zustand  $|k\rangle = \sum_i |M_{ik}\rangle \sum_j |M_{jk}\rangle$  und aus der Differenz der  $g$ -Faktoren und ist linear mit  $p_k$  verknüpft. Bei allen Berechnungen wurden die Parameter  $P = 0,5$ ,  $k_R = 1$ ,  $m = 10^{-6} \text{ s}^{-1/2}$  und  $J = 0$  [20] [21] [25] konstant gewählt.

Weiter wurde das Programm zur Einsparung von Rechenzeit und Speicherbedarf modifiziert. In seiner ursprünglichen Fassung [21] berechnet es das CIDNP.-Spektrum des Produktgemischs in der vollständigen der Reaktion (5) entsprechenden Basis. Enthält das Radikalpaar N Protonen, so sind zur Bestimmung der  $\langle k | K \rangle$  Submatrizen einer Matrix mit Rang  $2^N$  zu diagonalisieren, was für grössere N ( $N \geq 10$ ) zu grossem Rechenaufwand führt. Um dies zu vermeiden, wurde das Programm so geändert, dass es in einem Rechengang nur das CIDNP.-Spektrum eines der Produkte  $P_L$  liefert. Dazu wurden die Protonen des Systems in zwei Gruppen L und M aufgeteilt, wobei Gruppe L die Protonen enthält, die in  $P_L$  enthalten sind, und Gruppe M alle anderen Protonen umfasst. Nach dieser Einteilung sind die Zustände des Produktgemischs  $|K\rangle = |L\rangle \cdot |M\rangle$ , wobei  $|L\rangle$  einen Zustand des Produkts  $P_L$  charakterisiert. Die Radikalpaarzustände sind entsprechend  $|k\rangle = |l\rangle |m\rangle$ , wobei

$$|l\rangle = \prod_{i \in L} |M_{il}\rangle \prod_{j \in L} |M_{jl}\rangle \quad \text{und}$$

$$|m\rangle = \prod_{i \in M} |M_{im}\rangle \prod_{i \in M} |M_{jm}\rangle$$

die Zustände der beiden Protonengruppen im Radikalpaar angeben.

Aus (6) wird in dieser Notation

$$P_{LM} = \sum_l \sum_m |\langle lm | LM \rangle|^2 P_{lm} \\ = \sum_l \sum_m |\langle l | L \rangle|^2 \cdot |\langle m | M \rangle|^2 P_{lm} \quad (10)$$

Durch Summation über die Zustände  $|M\rangle$  der nicht interessierenden Produkte ergeben sich die Populationswahrscheinlichkeiten für  $P_L$  mit  $\sum_M |\langle m | M \rangle|^2 = 1$  zu

$$P_L = \sum_l |\langle l | L \rangle|^2 \sum_m P_{lm} \quad (11)$$

Da  $P_{lm}$  linear von  $X_{lm}$  abhängt ( $P_{lm} = c + d \cdot X_{lm}$ ) liefert die Summe über m mit  $J = 0$

$$\sum_m P_{lm} = N_m c + d \cdot m \pi^{1/2} \sum_m X_{lm} \quad (12)$$

Wobei  $N_m$  die Zahl der zur Gruppe M gehörenden Zustände  $|m\rangle$  ist. Die Berechnung der  $P_L$  nach diesen Formeln (11, 12) erfordert die Diagonalisierung der Submatrizen einer Matrix vom reduzierten Rang  $2^{N_l}$  und die Bildung der  $N_m$ -fachen Summe und damit reduzierte Rechenzeit und Speicherbedarf.

g-Faktoren und Aufspaltungparameter der in den untersuchten Systemen auftretenden Radikale wurden durch Elektronenspinresonanz bestimmt [17].

Tabelle 1. CIDNP. bei der Bestrahlung von **1** in  $C_6H_6$

Resonanz	$\delta \cdot 10^6$	$T_1$ (s)	CIDNP	Ausbeute <sup>c)</sup> ( $M \cdot 10^3$ )	
$CH_3COC(CH_3)_3$	<b>1</b>	1,69 <sup>a)</sup>	5,5	E (- 79) <sup>b)</sup>	
$CH_3COC(CH_3)_3$	<b>1</b>	0,83	3,5	A (+ 517)	18,0 <sup>d)</sup>
$CH_3CHO$	<b>2</b>	9,16	36,0	A + A/E (+ 330)	
$CH_3CHO$	<b>2</b>	1,49	20,0	E + A/E (- 72)	12,4
$(CH_3)_2C = CH_2$	<b>3</b>	4,67	14,5	A + A/E (+ 575)	
$(CH_3)_2C = CH_2$	<b>3</b>	1,52	14,0	A + A/E (+ 595)	17,4
$(CH_3)_3CH$	<b>4</b>	0,79	8,4	E + A/E (- 535)	7,0
$(CH_3)_3CC(CH_3)_3$	<b>5</b>	0,76	4,3	E (- 440)	1,5
$CH_3COCOCH_3$	<b>6</b>	1,79	4,2	A (+ 70)	8,3

<sup>a)</sup> Referenz Tetramethylsilan.

<sup>b)</sup> Experimentelle Verstärkungsfaktoren der Nettoeffekte, berechnet nach (3), Fehler  $\pm 10\%$ .

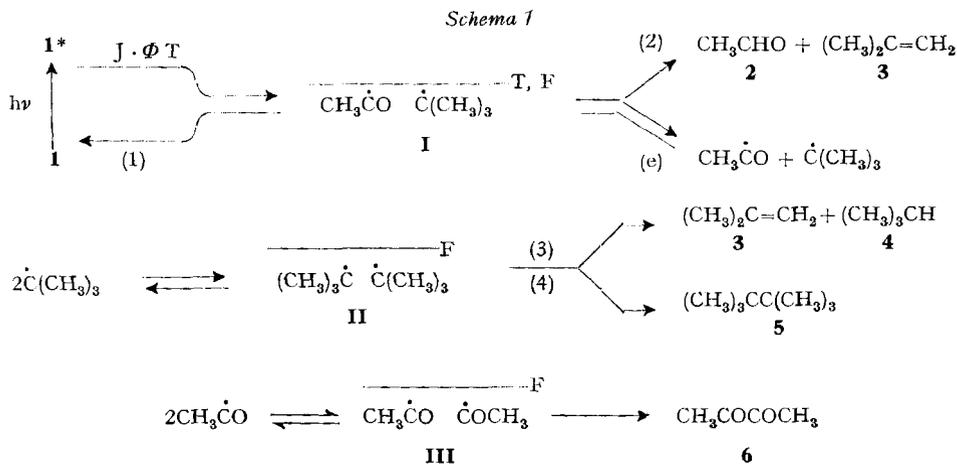
<sup>c)</sup> Umsatz von **1**:  $29 \cdot 10^{-3} M$  nach 180 Sek. Bestrahlung; Fehler  $\pm 20\%$ .

<sup>d)</sup> Rückgebildetes Keton, siehe Text.

**4. Ergebnisse und Diskussion.** - 4.1. *Methyl-t-butylketon (1)*. Vorläufige Ergebnisse sind bereits in [2] mitgeteilt worden. Sie werden durch die folgenden Befunde gestützt und ergänzt.

In Tab. 1 (s. S. 923) sind die während der Bestrahlung einer 0,1M Lösung von **1** in Benzol beobachteten CIDNP.-Effekte, ihre Zuordnungen zu den Reaktionsprodukten und ihre Verstärkungsfaktoren sowie die Relaxationskonstanten  $T_1$  der Übergänge und die Konzentrationen der Produkte nach 180 Sek. Bestrahlung aufgeführt.

Die Strukturen und Ausbeuten der Produkte lassen als wesentliche Reaktionen die durch  $\alpha$ -Spaltung von **1** eingeleiteten Radikalprozesse des *Schemas 1* erkennen:



Sie sind zum Teil bereits früher formuliert worden [10] und werden dadurch gestützt, dass etwa 96% der *t*-Butylgruppen des zerfallenen **1** in den Produkten **3**, **4** und **5** wiedergefunden werden, während 100% der  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Gruppen als **2** und **6** auftreten. Schliesslich sind die Radikale  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$  und  $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$  auch bei ESR.-Untersuchungen am gleichen System beobachtet worden [17].

Nach *Schema 1* werden **4** und **5** durch Disproportionierung ( $k_3$ ) und Kombination ( $k_4$ ) des Radikalpaars **II** gebildet. Das Verhältnis ihrer Konzentrationen liefert das Verhältnis der kinetischen Konstanten der beiden Reaktionen  $k_3/k_4 = 7,0/1,5 = 4,67$ . Dieser Wert stimmt gut mit dem von *Trotman-Dickenson et al.* [14] in der Gasphase für  $T \geq 290$  K erhaltenen Verhältnis 4,38 überein<sup>a)</sup>.

Der für das Keton **1** beobachtete CIDNP.-Effekt beweist, dass **1** aus dem Radikalpaar **I** zurückgebildet wird. In [2] wurde gezeigt, wie die Ausbeute der Rückbildung durch Vergleich der Polarisation des Ketons mit der anderer Produkte des Paares aus der experimentell bestimmbarer Ausbeute der anderen Produkte ermittelt werden kann. Die dort angegebenen Formeln gelten für jede Art der Paarbildung. Ihre Anwendung auf die Polarisation der  $\text{CH}_3\text{CO}$ -Resonanzen von **1** und **2** liefert für das

<sup>a)</sup> Für das Verhältnis von Disproportionierung zu Kombination zweier *t*-Butylradikale in der Gasphase und in Lösung finden sich in der Literatur Werte von 2,3 bis 7,4 (*M. J. Gibian & R. C. Corley, Chem. Rev. 73, 441 (1973)*). Wir schätzen den Fehler unseres Wertes zu  $\pm 1,6$  ab.

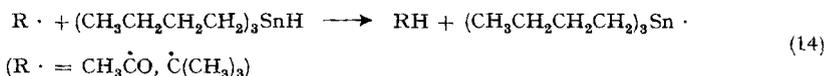
Verhältnis der Ausbeuten der Reaktionswege 1 und 2 in *Schema 1*  $\Phi_1/\Phi_2 = 1,6 \pm 0,2$ , während die Auswertung der Polarisationen der  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe von **1** und des Nettoeffekts von **3**  $\Phi_1/\Phi_2 = 1,3 \pm 0,2$  ergibt. Die Ausbeute von **1** folgt damit aus der von **2** zu  $\Phi_1 \simeq 1,45 \cdot 12,4 \cdot 10^{-3}\text{M} = 18,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; wie in Tab. 1 angegeben.

Offenbar ist die totale Quantenausbeute des Photozerfalls von **1**  $\Phi_{\text{T}}$  wesentlich höher, als aus dem Umsatz geschlossen werden kann. Bezeichnen wir die aus dem Umsatz folgende effektive Quantenausbeute als  $\Phi_{\text{E}}$ , so ist

$$\Phi_{\text{T}} = \Phi_{\text{E}} + \Phi_1 = \Phi_{\text{E}} \left( 1 + \frac{\phi_1}{\phi_{\text{E}}} \right) = \Phi_{\text{E}}(1 + \frac{18}{29}) = 1,62 \Phi_{\text{E}}. \quad (13)$$

Für 0,8 M Lösungen von **1** in *n*-Hexan haben *Yang et al.* [10] [27] bei  $\lambda = 313 \text{ nm}$   $\Phi_{\text{E}} = 0,53$  bestimmt. Da das Anregungsspektrum unserer Anordnung sein Maximum etwa bei 300 nm aufweist und da die Polarität von Benzol nicht grundlegend von der des *n*-Hexans verschieden ist, scheint es uns erlaubt, den Literaturwert von  $\Phi_{\text{E}}$  auf unser System zu übertragen. Damit resultiert die totale Quantenausbeute  $\Phi_{\text{T}} \simeq 0,85$  und die aus dem Umsatz nicht bestimmbare «verborgene» Quantenausbeute der Rückbildung  $\Phi_1 \simeq 0,32$ .

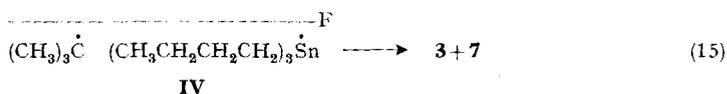
Alle in Tab. 1 aufgeführten Phasen der CIDNP.-Effekte lassen sich mit den einfachen Regeln [21] im Rahmen des *Schemas 1* zwanglos deuten, wenn zusätzlich zu den bekannten *g*-Faktoren und Aufspaltungsparametern der Acetyl- und *t*-Butylradikale ( $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O} : g = 2,0005, |a_{\text{H}}| = 0,4 \text{ mT}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}} : g = 2,0026, a_{\text{H}} = +2,27 \text{ mT}$  [17]) ein positives Vorzeichen des Aufspaltungsparameters von  $\text{CH}_3\text{CO}$  gewählt und für alle Radikalpaare als Bildungsmechanismus die Begegnung unkorrelierter Radikale (F) und/oder die Bildung durch Triplettzerfall des Ketons (T) angesetzt werden ( $\mu = +1$  [21]). Nach dem ESR.-Nachweis der Radikale [17] ist die F-Paarbildung unmittelbar evident. Dass für **I** daneben T-Paarbildung eintritt, geht aus den Ergebnissen einiger Versuche hervor, bei denen den Reaktionslösungen Tri-*n*-butylzinnhydrid zugesetzt wurde, um die F-Paarbildung durch die Abfangreaktion (14) [26]



zu unterdrücken. Mit steigender Zinnhydridkonzentration nimmt die Bildung der Produkte **5** und **6** aus den Paaren **II** und **III** ab. Sie lassen sich für Zinnhydridkonzentrationen von  $\geq 4 \cdot 10^{-2}\text{M}$  nicht mehr nachweisen, so dass offensichtlich ab dieser Konzentration die F-Paarbildungen von **II**, **III** und damit auch **I** vollständig unterdrückt werden. Für eine Zinnhydridkonzentration von  $8 \cdot 10^{-2}\text{M}$  werden folgende CIDNP.-Effekte und Produktausbeuten beobachtet: **1** ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) : E; **1** ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ) : A; **2** ( $\text{CHO}$ ) : A ( $26 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ); **3** : A + A/E ( $9 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $V = +437$ ); **4** ( $\text{CH}_3$ ) : E ( $19,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $V = -380$ ); **7** ( $\text{SnH}$ ) : E ( $\delta = 4,9 \cdot 10^{-6}$ ). Umsatz von **1**:  $29 \cdot 10^{-3}\text{M}$ . Wie ersichtlich, sind die Phasen der CIDNP.-Effekte von **1**, **2**, **3** und **4** mit den in Tab. 1 angegebenen identisch. Damit muss für die Bildung von **I** aus dem Keton  $\mu = +1$  gelten; das Keton zerfällt also überwiegend aus Triplettzuständen. Ob neben Triplettzerfällen auch Zerfälle aus Singulettzuständen auftreten, wie formuliert wurde [10] [27], lässt sich aus den CIDNP.-Effekten nicht schliessen. Allerdings haben wir auch bei Zugabe des Triplettlöschers 1,3-Pentadien bis zu höchsten Konzentrationen (7,0 M) keine

Änderung der Phasen der CIDNP.-Effekte beobachten können, wie es nach [27] zu erwarten wäre.

Die Emission des SnH-Protons führen wir auf die Reaktion



zurück, die in Abschnitt 4.2. noch näher behandelt wird. Die Verteilung der Produktausbeuten ist auch bei Zugabe des Zinnhydrids mit der nach *Schema 1*, (14) und (15) erwarteten in guter Übereinstimmung. Insgesamt sind damit alle CIDNP.-Effekte und Produktausbeuten auf die Reaktionen von *Schema 1* und die Folgeprozesse (14) und (15) zurückgeführt, die auch in wässrigen Lösungen von **1** dominieren [8b].

4.2. *Di-t-butylketon (8)*. Über CIDNP.-Effekte bei der Photolyse von **8** in Perfluoromethylcyclohexan und Perfluoromethylcyclohexan/ $\text{CCl}_4$  haben bereits *Cocivera et al.* [6] berichtet, ohne jedoch Produktausbeuten anzugeben. Die folgende Analyse der CIDNP.-Effekte und Produktausbeuten bei der Bestrahlung von **8** in  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CCl}_4$  ergänzt die Angaben der Autoren [6] und erlaubt eine widerspruchsfreiere Interpretation der Elementarprozesse.

Fig. 2a zeigt alle CIDNP.-Resonanzen während der Bestrahlung einer 0,1M Lösung von **8** in Benzol- $h_6$ . Die Tab. 2 gibt die Ergebnisse der Analyse, analog Tab. 1, wieder. Strukturen und Ausbeuten der Produkte deuten auf die Radikalreaktionen von *Schema 2* hin. Aus dem Verhältnis der Ausbeuten von **4** und **5** folgt wie in Ab-

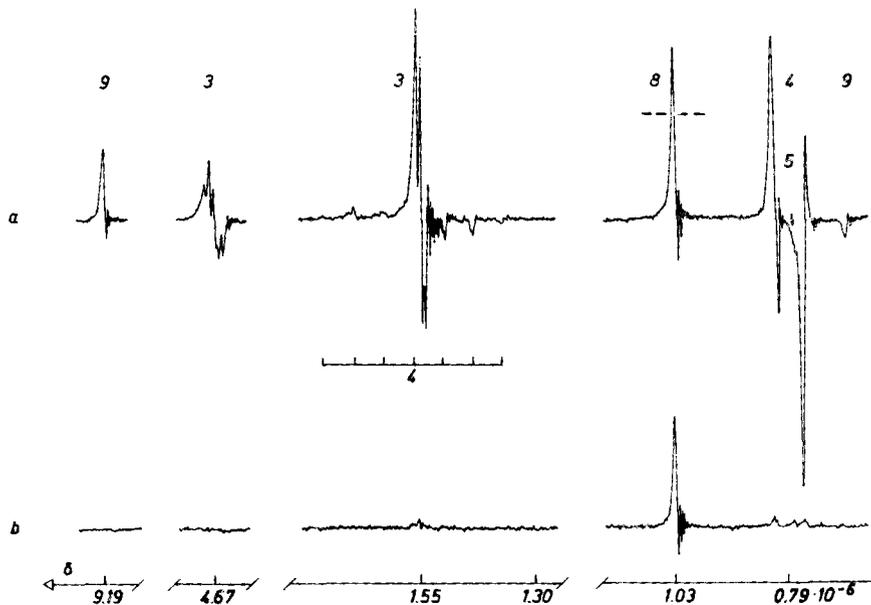


Fig. 2. CIDNP. bei der Bestrahlung von *Di-t-butylketon* in  $\text{C}_6\text{H}_6$ . ( $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 350 \text{ nm}$ , Benzol-filter) a) während der Bestrahlung, b) nach 60 Sek. Bestrahlung (--- Amplitude vor der Bestrahlung)

Tabelle 2. CIDNP. bei der Bestrahlung von **8** in  $C_6H_6$ 

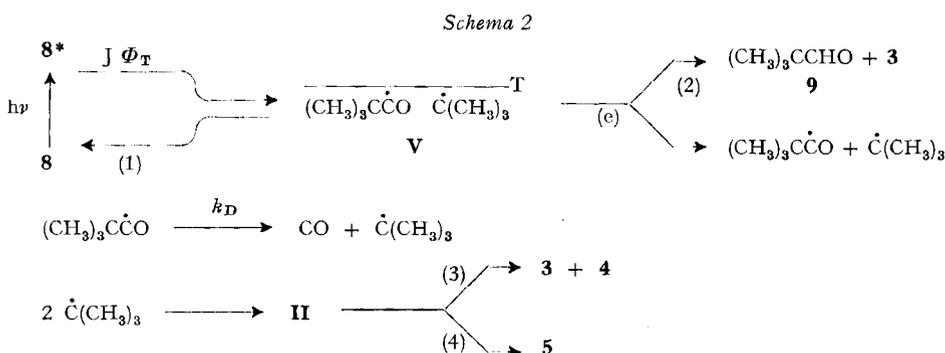
Resonanz	$\delta \cdot 10^6$	$T_1$ (s)	CIDNP	Ausbeute <sup>c)</sup> ( $M \cdot 10^3$ )
$(CH_3)_3CCOC(CH_3)_3$ <b>8</b>	1,03 <sup>a)</sup>	2,7	A (+1700) <sup>b)</sup>	1,4 <sup>d)</sup>
$(CH_3)_3CHO$ <b>9</b>	9,19	29,0	A (+1600)	
$(CH_3)_3CCHO$ <b>9</b>	0,68	11,0	E (-90)	1,4
$(CH_3)_2C=CH_2$ <b>3</b>	4,67	14,5	A+A/E (+180)	
$(CH_3)_2C=CH_2$ <b>3</b>	1,55	14,0	A+A/E (+165)	25,5
$(CH_3)_3CH$ <b>4</b>	1,60	–	E+A/E	
$(CH_3)_3CH$ <b>4</b>	0,79	8,4	E+A/E (-68)	24,5
$(CH_3)_3CC(CH_3)_3$ <b>5</b>	0,76	4,3	E (-118)	5,1

a) und b), s. Fussnoten von Tab. 1.

c) Umsatz von **8**:  $34,0 \cdot 10^{-3} M$  nach 60 Sek. Bestrahlung, Fehler  $\pm 20\%$ .

d) Rückgebildetes Keton.

schnitt 4.1.  $k_3/k_4 = 4,80$ , in guter Übereinstimmung mit dem in Abschnitt 4.1. und in [14] ermittelten Wert. Das Kombinationsprodukt von Pivaloylradikalen, 2,2,5,5-Tetramethylhexandion-3,4, konnte weder durch einen CIDNP-Effekt noch als Produkt nachgewiesen werden, so dass die Decarbonylierung dieser Radikale unter den vorliegenden Bedingungen rascher als ihre diffusionskontrollierte Begegnung



erfolgen muss. Tatsächlich ist durch ESR.-Untersuchungen kürzlich die Decarbonylierungskonstante bei Zimmertemperatur zu  $k_D = 10^5 \cdot s^{-1}$  bestimmt worden [28]. Die Produktbilanz ist nach Tab. 2 gleich 100%. Ein Teil der Reaktionen des Schemas 2 ist auch von *Cocivera et al.* [6] und *Yang et al.* [11] formuliert worden. Die Rückbildung des Ketons aus **V** wurde bisher nicht postuliert, sie geht aber eindeutig aus unserer Beobachtung von CIDNP-Effekten von **8** hervor. Die Ausbeute an rückgebildetem **8** kann durch Vergleich der Polarisierungen von **8** und **9** aus der Ausbeute von **9** nach der in [2] angegebenen Methode bestimmt werden und liefert  $\Phi_1/\Phi_2 = 1,0 \pm 0,2$ , das heisst, Kombination und Disproportionierung von **V** sind gleich wahrscheinlich und  $\Phi_1 \simeq 1,4 \cdot 10^{-3} M$  (Tab. 2). Mit (13) folgt schliesslich  $\Phi_T = \Phi_E (1 + 1,4/34) = 1,04 \Phi_E$ . Damit ist die «verborgene» Quantenausbeute bei **8** wesentlich kleiner als bei **1**. Dies ist mit Sicherheit auf die bei **8** eintretende rasche Decarbonylierung des Acylradikals zurückzuführen, die eine Bildung der Paare **V** durch Begegnung

freier Radikale verhindert und die bei **1** nicht eintritt. Mit dem für *n*-Pentan und  $\lambda \simeq 313$  nm geltenden Literaturwert  $\Phi_E = 0,71$  [11] wird  $\Phi_T = 0,74$ .

Die Phasen aller beobachteten CIDNP.-Effekte sind nach den Regeln [21], den bekannten Parametern von *t*-Butyl (vgl. Abschnitt 4.2.) und Pivaloyl ( $g = 2,0008$ ,  $|a_H| \simeq 0,1$  mT [17]) mit den Reaktionen von *Schema 2* in Übereinstimmung, wenn der Aufspaltungsparameter  $a_H$  von Pivaloyl als positiv angenommen wird und wenn **V** vorwiegend durch Triplettzerfälle des Ketons oder Begegnung unkorrelierter Radikale gebildet wird. Der zweitgenannte Mechanismus der Paarbildung ist durch die rasche Decarbonylierung unwahrscheinlich. Damit muss **8** vorwiegend aus Triplettzuständen zerfallen, wobei Singulettzerfälle mit geringer Quantenausbeute [11] nicht ausgeschlossen sind.

Versuche mit Lösungen, denen das Zinnhydrid **7** als Radikalfänger zugesetzt wurde (0,01 bis 0,25 M), bestätigen die oben aufgestellten Mechanismen. Mit steigender Konzentration von **7** nehmen die CIDNP.-Effekte der Produkte **8** und **9** und die Ausbeute an **9** geringfügig ab, was auf die Eigenabsorption von **7** zurückzuführen ist. Für Zinnhydridkonzentrationen  $\geq 0,05$  M kann die Bildung von **5** nicht nachgewiesen werden, offenbar weil die Bildung der Paare **II** aufgrund der Abfangreaktion (14) unterdrückt wird. Dies erklärt auch den Befund, dass **4** für diese Konzentrationen reine Emission zeigt. Die CIDNP.-Effekte des Isobutens **3** ändern sich mit steigender Zinnhydridkonzentration in der in Tab. 3 angegebenen Weise, die sich wie folgt leicht

Tabelle 3. Einfluss des Radikalfängers **7** auf die CIDNP.-Effekte von Isobuten (**3**)

Konzentration von <b>7</b>	0,00	0,01	0,03	0,05	$\geq 0,25$ M
CIDNP.-Effekte von <b>3</b>	A + A/E	A/E	E	E	A

deuten lässt: Bei Abwesenheit von **7** wird **3** durch Reaktionen der Paare **V** und **II** gebildet, die nach [21] die Polarisierungen A, beziehungsweise A/E ergeben. Mit steigender Zinnhydridkonzentration wird die Bildung von **3** aus **II** in steigendem Masse unterdrückt. Deshalb wird bei 0,25 M reine verstärkte Absorption A beobachtet, die in den Paaren **V** aufgebaut wird. Bei niedrigeren Konzentrationen wird durch die Reaktion (15) ein weiterer Bildungsweg für **3** möglich. Die Paare **IV** liefern die beobachtete Emission, da der *g*-Faktor des Stannylnradikals grösser als der des *t*-Butylradikals ist [29] [17]. Er ist bei grossen Zinnhydridkonzentrationen wegen der dann wirksameren Reaktion (14) unterdrückt. Seine Existenz wird jedoch durch die Beobachtung einer Emission des SnH-Protons von **7** im Bereich  $0,01 \leq [7] \leq 0,10$  M weiter gesichert.

In [6] haben *Cocivera et al.* die CIDNP.-Effekte bei der Photolyse von Di-*t*-butylketon (**8**) in Perfluoromethylcyclohexan/Tetrachlorkohlenstoff durch Reaktionen gemäss *Schema 2* und durch die Annahme interpretiert, dass  $\text{CCl}_4$  wie das Zinnhydrid nur als Radikalfänger für *t*-Butylradikale wirke und nicht in den primären Zerfallsmechanismus eingreife. Dagegen haben andere Autoren [4] [8] an ähnlichen Systemen gezeigt, dass  $\text{CCl}_4$  Singulettzerfälle von Ketonen induziert, also auch die Primärprozesse beeinflusst. Wie die Interpretation der in Tab. 4 angegebenen für verschiedene  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4$ -Gemische beobachteten CIDNP.-Effekte zeigt, ist dies auch für das Keton

Tabelle 4. Einfluss der  $\text{CCl}_4$ -Konzentration auf die CIDNP.-Effekte bei der Bestrahlung von **8** in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4$ -Gemischen

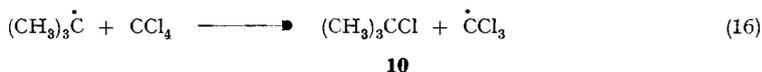
Resonanz		[ $\text{CCl}_4$ ]			
		0,0	0,025	0,5	5,0 M
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$	<b>8</b>	A	A	A	A
$(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	<b>9</b>	E	E	E	E
$(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	<b>9</b>	*A <sup>a)</sup>	A	*A	*A
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	<b>3</b>	*A + A/E	E + A/E	*A + A/E	*A + A/E
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	<b>4</b>	*E + A/E	E + A/E	0 <sup>b)</sup>	0
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	<b>5</b>	E	0	0	0
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	<b>10</b>	0	A	*E	*E
$(\text{CH}_3)_3\text{CCCl}_3$	<b>11</b>	0	E	E	A
$\text{HCCl}_3$	<b>12</b>	0	E	E	A

a) Die durch \* gekennzeichneten Effekte sind auch in [6] gefunden worden und bildeten die Basis für die dort angegebene Interpretation.

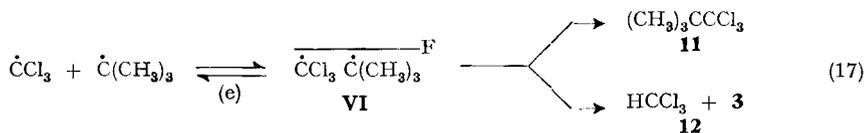
b) 0: weder als Produkt noch durch CIDNP. nachweisbar.

**8** der Fall und die in [6] angegebene Deutung unvollständig. Ein CIDNP.-Spektrum für den Zerfall von **8** in reinem  $\text{CCl}_4$  ist in [1] abgebildet.

Wie Tab. 4 zeigt, sind die Phasen der CIDNP.-Effekte von **8** und **9** für alle  $\text{CCl}_4$ -Konzentrationen gleich. Damit treten bei allen  $\text{CCl}_4$ -Konzentrationen Paare vom Typ V ( $(\text{CH}_3)_3\text{CCO} \dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), gebildet aus Tripletzerfällen von **8**, auf. Der Ausfall der Produkte **4** und **5** mit steigender  $\text{CCl}_4$ -Konzentration wird durch die Abfangreaktion

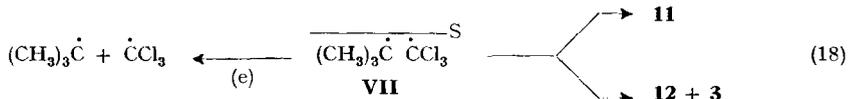


gedeutet, die die Bildung der Paare **II** verhindert. Durch (16) gebildete  $\text{CCl}_3$ -Radikale können mit *t*-Butylradikalen aus **V** die Paarreaktion (17) eingehen



Nach den Regeln [21] und mit  $g(\dot{\text{C}}\text{Cl}_3) = 2,0091$  [30] sowie den bereits oben angegebenen Parametern von  $\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$  liefern Paar **VI** und (16) die Polarisationen von **3**, **10**, **11** und **12** im Bereich niedriger  $\text{CCl}_4$ -Konzentrationen. Für  $[\text{CCl}_4] \simeq 0,5 \text{ M}$  zeigen die Produkte **3**, **10**, **11** und **12** eine Umkehr der Netto-Polarisation. Da für höhere  $\text{CCl}_4$ -Konzentrationen Reaktion (17) wegen der zunehmenden Geschwindigkeit von (16) ausfallen muss, können die dann beobachteten Effekte nicht auf **VI** zurückgeführt werden. Sie lassen sich für **3** und **10** zwanglos durch **V** und (16) interpretieren, die Produkte **11** und **12** müssen für  $[\text{CCl}_4] > 0,5 \text{ M}$  jedoch auf anderem Weg entstehen.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen an anderen Ketonen [4] [8] lassen sie sich am einfachsten durch die Bildung eines Radikalpaars **VII**



im Singulettzustand direkt aus dem Keton und  $\text{CCl}_4$  deuten, die vermutlich über einen Exciplex abläuft [4]. Damit treten bei hohen  $\text{CCl}_4$ -Konzentrationen Triplett- und Singulettzerfallsmechanismen auch bei **8** in Konkurrenz, wie es für Diisopropylketon [4] und Methyl-*t*-butylketon [8b] bereits früher gezeigt wurde.

Auch bei der Photolyse von **8** in Benzol in Gegenwart von  $\text{BrCCl}_3$  treten bei hohen  $\text{BrCCl}_3$ -Konzentrationen Singulettreaktionen vom Typ (18) auf, während bei Konzentrationen  $< 0.2\text{M}$  die Reaktionen von *Schema 2* und Abfangreaktionen vom Typ (16) und (17) dominieren.

4.3. *Pivalaldehyd (9)*. Über die Photochemie von Pivalaldehyd in Lösung ist in [12] berichtet worden. Danach treten wie in der Gasphase [14a]  $\alpha$ -Spaltung (1) und vermutlich nur für  $\lambda \leq 270\text{ nm}$  intramolekulare Decarboxylierung (2) auf. Untersuchungen von CIDNP.-Effekten wurden in [6c] erwähnt und auf  $\alpha$ -Spaltung zurückgeführt. Durch ESR.-Untersuchungen an bestrahlten Lösungen wurden die Radikale  $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$  und  $\dot{\text{H}}\text{CO}$  nachgewiesen [17].

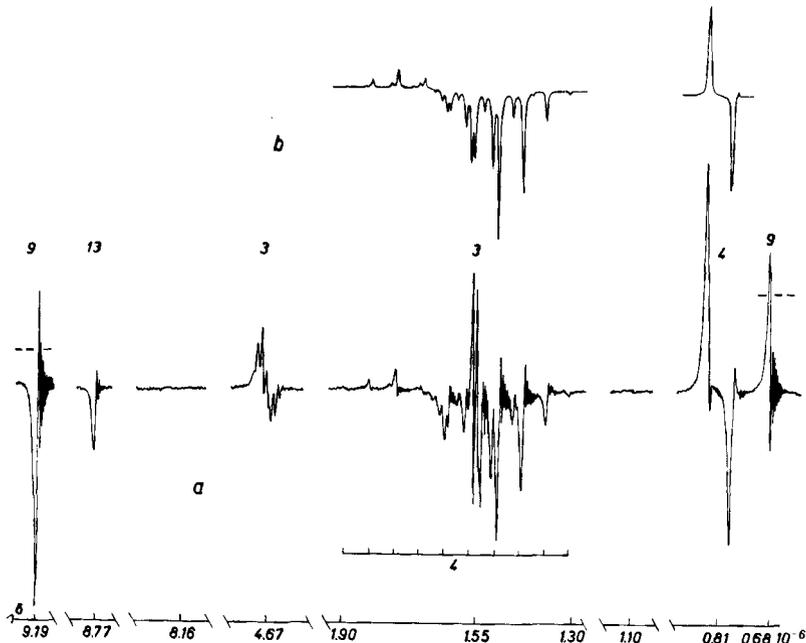


Fig. 3. CIDNP. bei der Bestrahlung von Pivalaldehyd in  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $300\text{ nm} \leq \lambda \leq 350\text{ nm}$ , Benzolfilter). a) Experimentelles CIDNP.-Spektrum (--- Amplitude vor der Bestrahlung); b) Simulation der Resonanzen von Isobutan **4**

Fig. 3a zeigt die CIDNP.-Effekte während der Bestrahlung einer 0,1M Lösung von **9** in Benzol. In Tab. 5 ist das Ergebnis der Analyse von CIDNP.-Effekten und

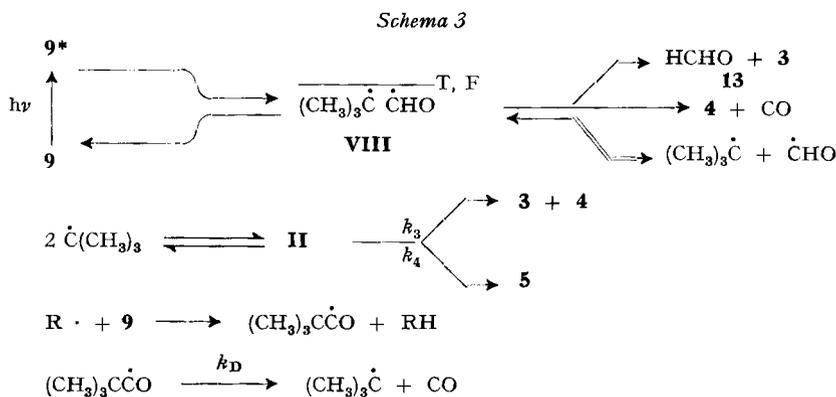
Tabelle 5. CIDNP. bei der Bestrahlung von **9** in  $C_6H_6$

Resonanz		$\delta \cdot 10^6$	$T_1$ (s)	CIDNP	Ausbeute ( $M \cdot 10^3$ ) <sup>b)</sup>
$(CH_3)_3CCHO$	<b>9</b>	9,19 <sup>a)</sup>	24,0	E	
$(CH_3)_3CCHO$	<b>9</b>	0,68	11,0	A	
$(CH_3)_2C = CH_2$	<b>3</b>	4,67	14,5	A ? + A/E	
$(CH_3)_2C = CH_2$	<b>3</b>	1,55	14,0	A ? + A/E	7,8
$(CH_3)_3CH$	<b>4</b>	1,60		E + A/E	
$(CH_3)_3CH$	<b>4</b>	0,79	8,4	A + A/E	18,5
$(CH_3)_3CC(CH_3)_3$	<b>5</b>	0,76	4,3	E	1,8
HCHO	<b>13</b>	8,77		E	< 0,8

a) Referenz Tetramethylsilan.

b) Umsatz von **9**:  $32 \cdot 10^{-3} M$  nach 70 Sek. Bestrahlung; Fehler  $\pm 20\%$ .

Reaktionsprodukten dargestellt. Etwa 93% der *t*-Butylgruppen des zerfallenen Aldehyds werden als Produkte beobachtet. Die Verteilung der Produkte und die CIDNP.-Effekte lassen sich zwanglos durch die Reaktionen von *Schema 3* deuten. Die Rückbildung des Aldehyds aus **VIII** wird durch die Polarisierungen der Protonen des Aldehyds angezeigt. Ihre Phasen lassen sich nach den Regeln [21] mit den bekannten



*g*-Faktoren und Aufspaltungsparametern der beteiligten Radikale leicht erklären, wenn **9** überwiegend aus Triplettzuständen zerfällt. Dieser Bildungsweg des Paares **VIII** wird auch dadurch gestützt, dass die Zugabe des Triplettlöschers 1,3-Pentadien (0,01–2,0M) den Zerfall von **9** und alle CIDNP.-Effekte stark vermindert. Das Ausmass der Rückbildung kann hier nicht bestimmt werden, weil die Produkte **3**, **4** und **13** nicht nur aus dem Paar **VIII** entstehen.

Bemerkenswert ist die starke Emission des CH-Protons von Isobutan (**4**) in Fig. 3, die bei der Bildung desselben Produkts aus Methyl-*t*-butylketon [2] oder Di-*t*-butylketon (Fig. 2) nicht beobachtet wird. Sie erklärt sich jedoch zwanglos dadurch, dass

im vorliegenden Fall **4** zum Teil aus dem Paar **VIII** durch Übertragung des Formylwasserstoffatoms auf das *t*-Butylradikal gebildet wird. Im oberen Teilbild b von Fig. 3 ist ein CIDNP.-Spektrum angegeben, das nach der Methode von Abschnitt 3 für die Bildung von **4** aus **VIII** mit den Radikalparametern  $\dot{C}(\text{CH}_3)_3$ :  $g = 2.0026$ ,  $a_{\text{H}} = +2,27$  mT,  $\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$ :  $g = 2,0003$ ,  $a_{\text{H}} = +13,175$  mT [17] berechnet wurde. Es stimmt mit dem beobachteten Spektrum gut überein und stützt somit den angenommenen Bildungsweg.

Auch aus der Produktverteilung ist klar ersichtlich, dass **4** in diesem Fall nicht nur durch Disproportionierung zweier *t*-Butylradikale in **II** gebildet wird. Mit  $k_3/k_4 \simeq 4,7$  folgt nämlich aus der Ausbeute von **5**, dass nur etwa  $8,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  Isobutan in **II** entstehen, womit etwa  $10 \cdot 10^{-3}\text{M}$  dieses Produkts aus **VIII**, durch die Reaktion von *t*-Butyl mit dem Aldehyd **9** oder auch durch intramolekulare Decarbonylierung (2) gebildet werden müssen.

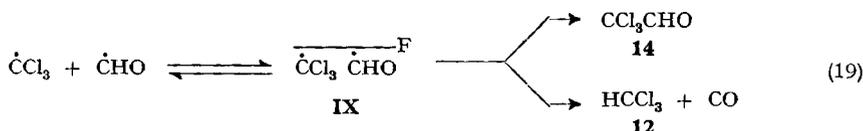
Nach den mit den Ketonen gewonnenen Ergebnissen schien es wichtig zu prüfen, ob auch für  $\alpha$ -verzweigte Aldehyde chlorierte Lösungsmittel Singulettzerfälle hervorrufen. Versuche mit  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4$ -Gemischen lieferten dazu die in Tab. 6 zusammen-

Tabelle 6. Einfluss der  $\text{CCl}_4$ -Konzentration auf die CIDNP.-Effekte bei der Bestrahlung von **9** in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4$ -Gemischen

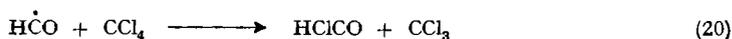
Resonanz		[ $\text{CCl}_4$ ]			
		0,0	0,01	0,1	5 M
$(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	<b>9</b>	E	E	E	E
$(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	<b>9</b>	A	A	A	A
$\text{HCHO}$	<b>13</b>	E	E	E	E
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	<b>4</b>	E + A/E	E + A/E	E + A/E	E + A/E
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	<b>4</b>	A + A/E	A + A/E	A + A/E	A + A/E
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	<b>5</b>	E	E	0 <sup>a)</sup>	0
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	<b>3</b>	A ? + A/E	E	E	A
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	<b>3</b>	A ? + A/E	E	E	A
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	<b>10</b>	0	A	A	E
$(\text{CH}_3)_3\text{CCCl}_3$	<b>11</b>	0	E	E	A
$\text{HCCl}_3$	<b>12</b>	0	E	E	E
$\text{CCl}_3\text{CHO}$	<b>14</b>	0	E	E	E

a) 0: weder als Produkt noch durch CIDNP. nachweisbar.

gestellten Phasen der CIDNP.-Effekte. Offenbar sind die Phasen der Produkte **9**, **13** und **4** für alle  $\text{CCl}_4$ -Konzentrationen gleich. Dies zeigt, dass Paare des Typs **VIII** für alle  $\text{CCl}_4$ -Konzentrationen durch Triplettzerfälle des Aldehyds **9** entstehen und bestätigt ebenfalls die Bildung von **4** aus **VIII**. Die für  $[\text{CCl}_4] = 0,01\text{M}$  und  $0,1\text{M}$  beobachteten Effekte der anderen Produkte lassen sich zwanglos, wie in Abschnitt 4.2. für die entsprechenden Befunde der Tab. 4 angegeben, durch die Abfangreaktion (16) und die Bildung der Paare **VI** (17) sowie die (17) analoge Reaktion



deuten. Schliesslich zeigen die Produkte **3**, **10** und **11** bei Erhöhung der  $\text{CCl}_4$ -Konzentration über 1 M eine Umkehr der Netto-Polarisation. Da die Reaktionen (17) bei grosser  $\text{CCl}_4$ -Konzentration wegen (16) nicht eintreten sollten, ist die Phasenumkehr eindeutig auf den Ausfall von (17) und das Einsetzen von Singulettzerfällen unter Bildung des Paares **VII** (18) zurückzuführen. Im Gegensatz zu **3** und **11** zeigt  $\text{HCCl}_3$  (**12**) auch bei hohen  $\text{CCl}_4$ -Konzentrationen Emission. Da dieses Produkt wie **3** und **11** aus den Singulett-Paaren nach (18) entsteht und diese Reaktion zu verstärkter Absorption führt, müssen wir annehmen, dass auch bei höchsten  $\text{CCl}_4$ -Konzentrationen  $\text{HCCl}_3$  (**12**) in überwiegendem Masse durch die Paarreaktion (19) gebildet wird, die zu Emission führt. Diese Annahme wird durch die Beobachtung der Emission von **14** gestützt, die ebenfalls aus (19) resultiert, sowie durch den Befund, dass die Emission von **12** mit steigender Konzentration von  $\text{CCl}_4$  abnimmt. Schliesslich ist (19) auch für höchste  $\text{CCl}_4$ -Konzentrationen wahrscheinlich, weil die Abfangreaktion (20)



aus thermochemischen Gründen ( $H_f^\circ(\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}) < H_f^\circ(\text{CCl}_3)$  [31]) ungünstig erscheint, so dass (19) stets eintreten wird.

Wegen der Abfangreaktion (16) kann Isobutan (**4**) bei grossen  $\text{CCl}_4$ -Konzentrationen nur in Primärprozessen entstehen. Wir haben beobachtet, dass die Ausbeute an **4** mit steigendem  $\text{CCl}_4$ -Gehalt der Lösungen sinkt. Bei  $[\text{CCl}_4] = 5 \text{ M}$  war **4** als Produkt nicht mehr nachweisbar, und aus der Nachweisgrenze des Verfahrens lässt sich als obere Grenze für den Zerfall von **9** zu **4** etwa 5% angeben. Da **4** nach Ausweis der CIDNP.-Effekte aber auch unter diesen Bedingungen aus **VIII** entstehen muss, ist zu schliessen, dass die intramolekulare Decarboxylierung (2) unter unseren Bestrahlungsbedingungen ( $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ ), wenn überhaupt, nur in äusserst geringem Ausmass auftritt.

4.4. *Isobutyraldehyd* (**15**). Die Photolyse von **15** in der Gasphase ist auf  $\alpha$ -Spaltung (1) und intramolekulare Decarboxylierung zurückgeführt worden [14b]. Über einige CIDNP.-Effekte hat *Bargon* [8b] berichtet. Fig. 4a zeigt ein CIDNP.-Spektrum, das wir während der Bestrahlung von **15** (0,2 M) in Benzol beobachtet haben. In den drei ersten Spalten von Tab. 7 sind die Zuordnung der Resonanzen und ihre CIDNP.-Effekte angegeben. Die Analyse der Effekte nach den Regeln von *Kaptein* [21] mit den Parametern der Isopropyl- und Formylradikale [17] zeigt, dass Radikalreaktionen auftreten, die den in *Schema 3* für Pivalaldehyd angegebenen vollständig entsprechen. Aus Isopropyl-Formyl-Radikalpaaren, die durch Triplettzerfälle des Isobutyraldehyds entstehen, werden Isobutyraldehyd (**15**), Formaldehyd (**13**) und Propen (**16**) sowie Propan (**17**) und CO gebildet. Diese Deutung wird durch die gute Übereinstimmung der meisten der in Fig. 4b dargestellten berechneten CIDNP.-Effekte mit den experimentell bestimmten (Fig. 4a) gesichert. Die bei der Simulation der  $\text{CH}_3$ -Resonanz von **15** erhaltene Emission wird später diskutiert.

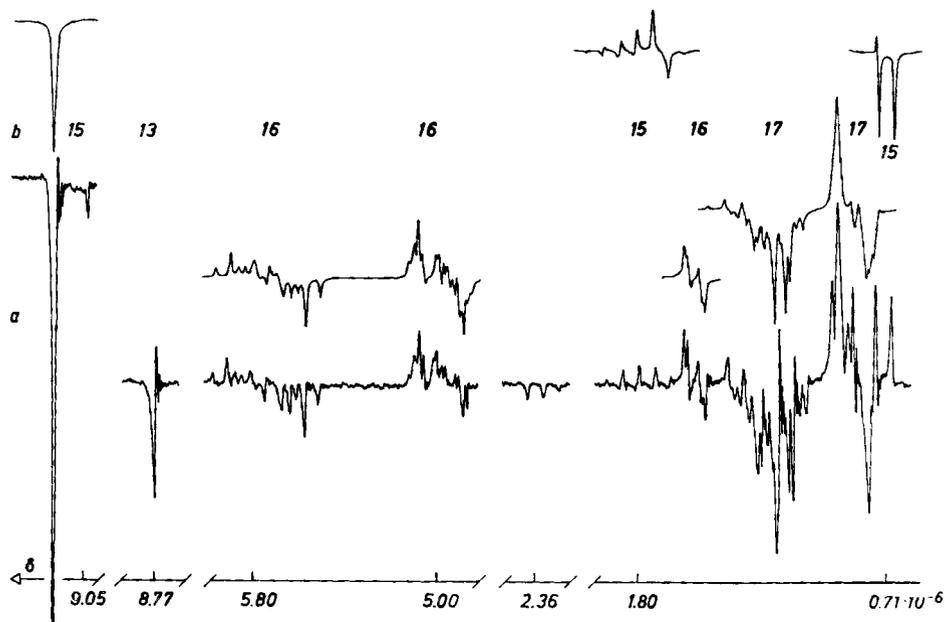


Fig. 4. CIDNP. bei der Bestrahlung von Isobutyraldehyd in  $C_6H_6$  ( $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 350 \text{ nm}$ , Benzol-filter). a) Experimentelles CIDNP.-Spektrum; b) Simulation der Resonanzen einiger Produkte

Tabelle 7. CIDNP. bei der Bestrahlung von **15** in  $C_6H_6$  und in  $C_6D_6/CCl_4$ -Gemischen

Resonanz		[ $CCl_4$ ]		
		0	0.05	5.0 M
$(CH_3)_2CHCHO$	<b>15</b>	E	E	E
$(CH_3)_2CHCHO$	<b>15</b>	A	A	A
HCHO	<b>13</b>	E	E	0 <sup>a)</sup>
$CH_3CH = CH_2$	<b>16</b>	E + A/E	A	E
$CH_3CH = CH_2$	<b>16</b>	A + A/E	E	A
$CH_3CH = CH_2$	<b>16</b>	A + A/E	E	A
$CH_3CH_2CH_3$	<b>17</b>	E + A/E	E + A/E	E + A/E
$CH_3CH_2CH_3$	<b>17</b>	A + A/E	A + A/E	A + A/E
$CH_3CHClCH_3$	<b>18</b>	0	E	A
$CH_3CHClCH_3$	<b>18</b>	0	X <sup>b)</sup>	E
$(CH_3)_2CHCCl_3$	<b>19</b>	0	A	E
$(CH_3)_2CHCCl_3$	<b>19</b>	0	E	A
$HCCl_3$	<b>12</b>	0	E	E
$CCl_3CHO$	<b>14</b>	0	E	E

<sup>a)</sup> 0: weder als Produkt noch durch CIDNP. nachweisbar.

<sup>b)</sup> Wegen Überlagerungen mehrerer Resonanzen nicht auswertbar.

In  $C_6D_6/CCl_4$ -Gemischen treten andere, ebenfalls in Tab. 7 aufgeführte Produkte und CIDNP.-Effekte auf, die, wie für Di-*t*-butylketon und Pivalaldehyd oben beschrieben, von der Konzentration des  $CCl_4$  im Gemisch abhängen. Wie der Vergleich mit Tab. 6 zeigt, ist die Deutung dieser Befunde völlig analog der für Pivalaldehyd angegebenen. Damit gelten für **15 Schema 3** sowie die Reaktionen (16)–(19), wobei  $\dot{C}(CH_3)_3$  durch  $\dot{C}H(CH_3)_2$  zu ersetzen ist. Im besonderen finden bei hohen  $CCl_4$ -Konzentrationen ebenfalls Singulettzerfälle neben der Triplett- $\alpha$ -Spaltung statt.

**5. Schlussbemerkungen.** – In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass photochemische Reaktionen der  $\alpha$ -verzweigten Ketone Methyl-*t*-butylketon und Di-*t*-butylketon und der Aldehyde Pival- und Isobutyraldehyd in Benzol durch  $\alpha$ -Spaltung vorwiegend aus angeregten Triplettzuständen eingeleitet werden. In allen Fällen werden die Edukte bei den weiteren Reaktionen der Radikale partiell zurückgebildet. An zwei Beispielen wird gezeigt, wie die Wahrscheinlichkeit der Rückbildung aus CIDNP.-Effekten ermittelt werden kann. In Benzol/Tetrachlorkohlenstoff und in reinem  $CCl_4$  treten neben Triplettreaktionen Singulettzerfälle, vermutlich aus Exciplexen auf. Die in der Gasphase bei  $\lambda \leq 270$  nm beobachtete intramolekulare Decarbonylierung der Aldehyde (2) ist in Lösung für  $\lambda \geq 300$  nm unbedeutend.

Für viele Produkte stimmen beobachtete und mittels der Radikalpaartheorie berechnete CIDNP.-Spektren gut überein. Allerdings haben wir in zwei Fällen signifikante Unterschiede von berechneten und gemessenen CIDNP.-Effekten gefunden. Im Einzelnen werden für die  $CH_3$ -Gruppen des Isobutyraldehyds Emissionen berechnet, aber verstärkte Absorptionen beobachtet, und für die  $CH_3$ -Gruppen des Pivalaldehyds sowie des aus **VIII** entstehenden Isobutans gilt dieselbe Diskrepanz. In beiden Fällen liefern die einfachen Regeln von *Kaptein* [21] das experimentelle Ergebnis richtig, obwohl sie wegen der grossen Differenz der *g*-Faktoren der Alkyl- und Formylradikale verbunden mit dem grossen Aufspaltungsparameter von  $\dot{H}CO$  nicht gelten sollten. Wir haben bisher keine befriedigende Deutung dieses Effekts gefunden, halten es aber für möglich, dass die kurze transversale Relaxationszeit des Formylradikals ( $T_2 \simeq 2 \cdot 10^{-9}$  s bei 300 K, [32]) hier wesentlich ist. Berücksichtigt man die rasche Elektronenspinrelaxation dieses Radikals im Ansatz der Radikalpaartheorie [20] [21] nach der von *Buchachenko et al.* [33] vorgeschlagenen Methode, so erhält man tatsächlich vollkommene Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Wir beabsichtigen, diesen Aspekt weiter zu untersuchen.

Wir danken Herrn *J. A. den Hollander*, Leiden, für die Überlassung des Computerprogramms und der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* für grosszügige finanzielle Unterstützung.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Fischer & G. P. Laroff*, Chemical Physics, **3**, 217 (1974).
- [2] *B. Blank, P. G. Mennitt & H. Fischer*, Spec. Lectures, XXIII Int. Congr. Pure & Appl. Chemistry **4**, 1 (1971).
- [3] *B. Blank & H. Fischer*, Helv. **56**, 506 (1973); *G. P. Laroff & H. Fischer*, ibid. **56**, 2011 (1973); *H. U. Gonzenbach, K. Schaffner, B. Blank & H. Fischer*, ibid. **56**, 1741 (1973).
- [4] *J. A. den Hollander, R. Kaptein & P. A. T. M. Brand*, Chem. Physics Letters **10**, 430 (1971).
- [5] *T. DoMinh & A. Trozzolo*, Ind. Chim. Belg. **36**, 1080 (1971).

- [6] *M. Tomkiewicz, A. Groen & M. Cocivera*, Chem. Physics Letters *10*, 39 (1971); J. chem. Physics *56*, 5850 (1972); *H. E. Chien, S. R. Vaish & M. Cocivera*, Chem. Physics Letters *22*, 576 (1973); *H. E. C. Chen, A. Groen & M. Cocivera*, Canad. J. Chemistry *51*, 3032 (1973).
- [7] *H. D. Roth*, Mol. Photochemistry *5*, 91 (1973).
- [8] a) *K. G. Seifert & J. Bargon*, Angew. Chem. *85*, 768 (1973); b) persönliche Mitteilungen.
- [9] *K. Schaffner, H. Wolf, S. M. Rosenfeld, R. G. Lawler & H. R. Ward*, J. Amer. chem. Soc. *94*, 6553 (1972).
- [10] *N. C. Yang & E. D. Feit*, J. Amer. chem. Soc. *90*, 504 (1968).
- [11] *N. C. Yang, E. D. Feit, M. M. Hui, N. J. Turro & J. C. Dalton*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 6974 (1970).
- [12] *J. B. Conant, C. N. Webb & W. C. Mendum*, J. Amer. chem. Soc. *51*, 1246 (1929).
- [13] *F. E. Blacet & J. G. Calvert*, J. Amer. chem. Soc. *73*, 661, 667 (1951).
- [14] a) *R. N. Birrell & A. F. Trotman-Dickenson*, J. chem. Soc. *1960*, 4218; b) *J. A. Kerr & A. F. Trotman-Dickenson*, Trans. Farad. Soc. *55*, 921 (1959) und dort zitierte Arbeiten.
- [15] *K. Schaffner*, Chimia *19*, 575 (1965); *E. Baggiolini, H. P. Hamlow & K. Schaffner*, J. Amer. chem. Soc. *92*, 4906 (1971); *H. Küntzel, H. Wolf & K. Schaffner*, Helv. *54*, 868 (1971); *H. Wolf, H. U. Gonzenbach, K. Müller & K. Schaffner*, Helv. *55*, 2919 (1972).
- [16] *M. Kasha*, J. optic. Soc. America *38*, 929 (1948).
- [17] *H. Paul & H. Fischer*, Helv. *56*, 1575 (1973).
- [18] *M. Lehnig & H. Fischer*, Z. Naturforsch. *25a*, 1963 (1970).
- [19] *W. A. Anderson*, in «NMR. and EPR. Spectroscopy», Pergamon *1960*, p. 171.
- [20] *F. J. Adrian*, J. chem. Physics, *54*, 3912 (1971).
- [21] *R. Kaptein*, J. Amer. chem. Soc. *94*, 6251, 6262 (1972).
- [22] *K. Müller*, Chem. Commun. *1972*, 45.
- [23] *M. Lehnig*, Dissertation Zürich *1972*.
- [24] *K. Müller & G. L. Closs*, J. Amer. chem. Soc. *94*, 1002 (1972).
- [25] *M. Lehnig & H. Fischer*, Z. Naturforsch. *27a*, 1300 (1972).
- [26] *H. G. Kuivila*, Accounts chem. Res. *1*, 299 (1968); *W. P. Neumann & R. Sommer*, Liebigs Ann. chem. *675*, 10 (1964).
- [27] *N. C. Yang, M. H. Hui & S. A. Bellard*, J. Amer. chem. Soc. *93*, 5056 (1971).
- [28] *H. Schuh, H. Paul & H. Fischer*, unveröffentlicht. Publikation in Vorbereitung.
- [29] *U. Schmidt, U. Kabitzke, K. Markau & W. P. Neumann*, Chem. Ber. *98*, 3827 (1965); *J. E. Bennett & J. A. Howard*, Chem. Physics Lett. *15*, 322 (1972).
- [30] *A. Hudson & A. H. Hussain*, Mol. Physics *16*, 199 (1969).
- [31] *H. E. O'Neal & S. W. Benson*, in «Free Radicals», ed. J. K. Kochi, J. Wiley, New York, *1973*, Vol. II, p. 275ff.
- [32] *H. Paul*, private Mitteilung.
- [33] *A. L. Buchachenko & S. A. Markaryan*, Preprints des «Intern. Symposium on CIDNP», Tallinn, *1972*.

---

## 104. Antibiotic X-5108. VII. Absolute Stereochemistry of 8-Amino-3-methoxy-2,4-dimethyl-4,6-octadienal, a Compound Derived from Antibiotic X-5108 and Mocimycin [1]

by **Hubert Maehr, John F. Blount, Michael Leach** and **Arthur Stempel**  
Chemical Research Department, Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, New Jersey 07110

(15. III. 74)

*Zusammenfassung.* 6-Bromo-4-fluoro-1,3-dinitrobenzol ist ein wertvolles Reagens zur Herstellung kristalliner Derivate von Aminen, Phenolen und Alkoholen. Die resultierenden 5-Bromo-2,4-dinitrophenylverbindungen können zur Charakterisierung und Kristallstrukturanalyse durch Röntgendiffraktion dienen.