

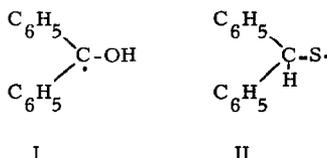
## PHOTOREDUKTION VON BENZOPHENONIMIDEN

Martin Fischer

Chemisches Institut der Universität Tübingen

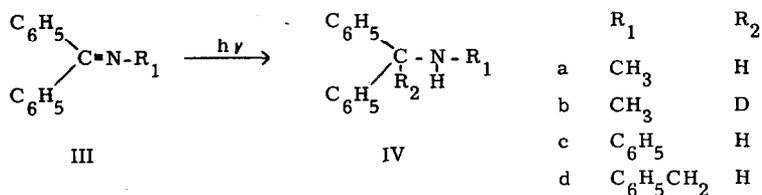
(Received 10 August 1966)

BENZOPHENON (1) und Thiobenzophenon (2) werden unter dem Einfluß von Licht durch Wasserstoffdonatoren zu den Radikalen I und II reduziert, die anschließend dimerisieren (1,2) bzw. weiteren Wasserstoff addieren (2).



Vom Benzophenon abgeleitete Imide (III), die bislang noch nicht den Bedingungen der Photoreduktion unterworfen wurden, nehmen in bezug auf die Elektronenaffinität des Heteroatoms eine Stellung zwischen Keton und Thioketon ein. Ihr photochemisches Verhalten sollte weiteren Aufschluß über die Eigenschaften von elektronisch angeregten C=X-Gruppen in Abhängigkeit von der Natur des Heteroatoms X geben.

Die Bestrahlung (3) einer 0,1m Lösung von Benzophenon-methylimid (IIIa) in Isopropanol führt in fast quantitativer Ausbeute zu Benzhydryl-methylamin (IVa) und Aceton. Der für die Reduktion wirksame Wellenlängenbereich des eingestrahlt Lichts liegt bei 2800 Å. Dieser längstwellige Teil des Absorptionsspektrums ( $\lambda_{\text{max}}$  2440 Å,  $\xi_{\text{max}}$  10800, Isopropanol) von IIIa dürfte einem n, $\pi^*$ -Übergang



des freien Elektronenpaares am Stickstoff zuzuordnen sein. Um lichtinduzierte Folgereaktionen des Reduktionsprodukts IVa zu verhindern, wurde die Strahlung der Wellenlängen unter 2700 Å mit Hilfe eines Benzolfilters eliminiert.

Die Reduktion von IIIa läßt sich durch Verwendung von Sensibilisatoren mit Triplettenergien von mindestens 61.8 kcal (vgl. Tab.1) beschleunigen (4), während Verbindungen mit kleineren Triplettenergien (Tab.1) die Photoreduktion verhindern.

Tab.1. Wirkung von Sensibilisatoren auf die Photoreduktion von IIIa

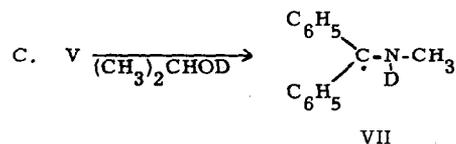
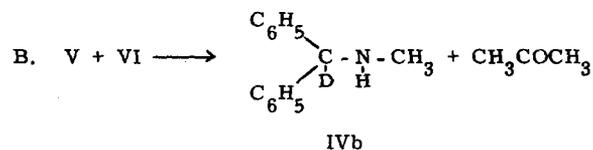
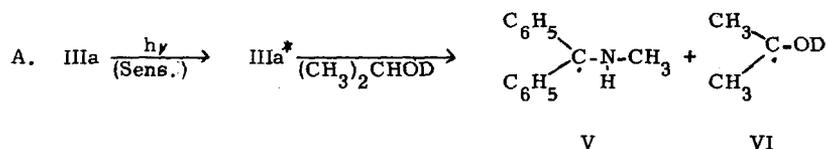
Sensibilisator	Triplettenergie (a) kcal	Photoreduktion
Xanthon	74.2	+
Triphenylamin	70.1	+
Benzophenon	69.2	+
Triphenylen	67.2	+
Anthrachinon	63.3	+
Michlers Keton	62	+
Phenanthren	61.8	+
Naphthalin	61	-
Fluorenon	53	-

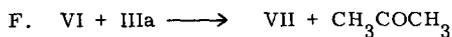
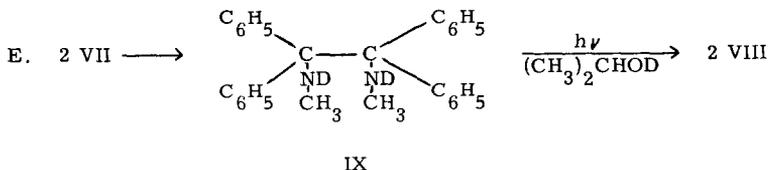
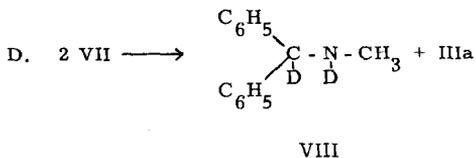
(a) Für eine Zusammenstellung dieser Triplettenergien siehe l.c. (5).

Falls bei den sensibilisierten Umsetzungen keine nichtvertikalen Übergänge (6) auftreten, kann auf Grund von Tab. 1 die Triplettenergie des Azomethins IIIa auf ca. 62 kcal abgeschätzt werden.

Mit Xanthon als Sensibilisator läßt sich die Photoreduktion von IIIa auch in Methanol, Äthanol, Benzhydrol, Cyclohexan und Toluol durchführen. Benzol eignet sich jedoch nicht als Wasserstoffdonator. Das Anil IIIc und das Benzylimid III d werden unter den obigen Bedingungen zu den Aminen IVc bzw. IVd reduziert.

Zur Klärung der Frage, ob bei der Photoreduktion der Azomethine das erste Wasserstoffatom an den Stickstoff oder an den Kohlenstoff der Iminogruppe addiert wird, mit anderen Worten, ob sich die angeregten Benzophenonimide analog zu bestrahltem Benzophenon oder analog zu Thiobenzophenon verhalten, wurde das Azomethin IIIa in Isopropanol-OD (7) belichtet. Da das Reduktionsprodukt IVb ein Deuteriumatom (8) enthält, muß im ersten Reaktionsschritt das  $\alpha$ -ständige H-Atom des Alkohols an den Stickstoff der Schiffischen Base gebunden werden (Gleichung A.).





Es ist denkbar, daß ein angeregtes Azomethinmolekül die beiden für die Reduktion erforderlichen Wasserstoffatome einem einzigen Molekül Isopropanol entreißt (im Grenzfall durch eine synchrone Elektronenverschiebung, Gleichungen A. + B.). Bei genügend langer Lebensdauer des Benzhydrylradikals V wird jedoch der Wasserstoff der Aminogruppe gegen Deuterium ausgetauscht unter Bildung von VII (Gleichung C.), das entweder disproportioniert (Gleichung D.) oder dimerisiert (Gleichung E.). Das Diamin IX tritt wahrscheinlich jedoch nicht als Zwischenstufe auf, weil eine unter Deuteriuminkorporation verlaufende Weiterreduktion zu VIII (Isolierung als IVb) nicht zu erwarten wäre. Das Isopropylradikal VI kann disproportionieren oder Azomethin reduzieren (Gleichung F.). Eine Dimerisierung zu Pinakol wird nicht beobachtet.

Untersuchungen der Lebensdauer des Radikals V, aus denen sich eine Entscheidung zwischen den alternativen Reaktionswegen A. + B. bzw. A. + C. + D. + F. ableiten läßt, wurden in Angriff genommen.

Herrn Professor Dr. Eugen Müller danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und für fruchtbare Diskussionen.

Literatur:

- (1) G. Ciamician und P. Silber, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 2911 (1900); J. N. Pitts jr., R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald und R. B. Martin, J. Amer. chem. Soc. 81, 1068 (1959).
- (2) G. Oster, L. Citarel und M. Goodman, J. Amer. chem. Soc. 84, 703 (1962).
- (3) 1 g IIIa wird bei der Verwendung des Quecksilberhochdruckbrenners S 81 der Quarzlampen Gesellschaft mbH, Hanau in 10 Stdn. vollständig umgesetzt.
- (4) Hierbei ist es zweckmäßig, in einer Apparatur aus Pyrexglas zu bestrahlen.
- (5) W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 86, 4537 (1964).
- (6) R. S. H. Liu, N. J. Turro jr. und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 87, 3406 (1965).
- (7) Dargestellt nach S. G. Cohen, D. A. Laufer und W. V. Sherman, J. Amer. chem. Soc. 86, 3060 (1964). Isotopischer Reinheitsgrad, berechnet aus dem NMR-Spektrum: 1%  $d_0$ ; 99%  $d_1$ .
- (8) Aus den relativen Intensitäten der im Massenspektrum auftretenden Peaks bei  $m/e$  120 und  $m/e$  121, die durch Verlust einer Phenylgruppe aus den Molekülonen von IVa bzw. IVb verursacht werden, ließ sich der Deuteriumgehalt des Reduktionsprodukts berechnen zu 18%  $d_0$  und 82%  $d_1$ .