

ISOBENZPINAKOL ALS URSACHE DES SPEKTRALEN EFFEKTS BEI DER
PHOTOREDUKTION DES BENZOPHENONS

G.O.Schenck, M.Cziesla, K.Eppinger, G.Matthias und M.Pape

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie,
Mülheim-Ruhr

(Received 11 November 1966)

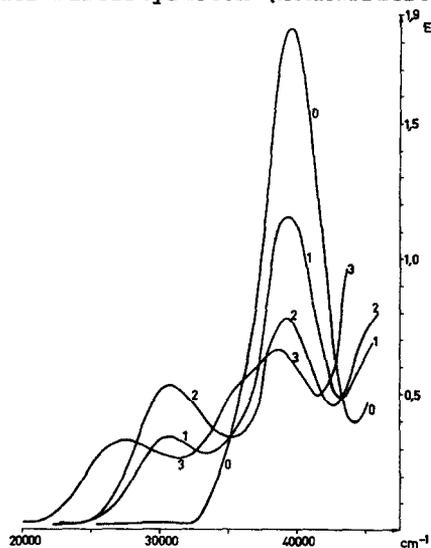
Bei der UV-Bestrahlung des Benzophenons^{*)} in Isopropanol und anderen geeigneten H-Donatoren^{**)} unter O₂-Ausschluß beobachtet man neben der Benzpinakolbildung das Auftreten einer reduzierenden ungesättigten Substanz mit Indikator-eigenschaften. Gleichzeitig taucht im UV-Spektrum eine neue Bande bei 31 000 cm⁻¹ auf, während die Bande des Benzophenons bei 40 000 cm⁻¹ abnimmt^{1,2,3)}. Das Spektrum der bestrahlten Lösung zeigt zwei isosbestische Punkte bei 35 000 cm⁻¹ und 44 000 cm⁻¹ (s.Abb.1). Dieses Phänomen nennen wir im folgenden den spektralen Effekt des Benzophenons. Bei längerer Bestrahlungszeit werden die neue Bande und die des Benzophenons bei 40 000 cm⁻¹ zunächst etwa gleich hoch; beide nehmen im weiteren Verlauf der Bestrahlung an Intensität stark ab. Der spektrale Effekt, bezogen auf die gebildete Menge Benzpinakol, tritt umso stärker auf, je höher die Intensität, je geringer die Benzophenonkonzentration und je tiefer die Temperatur ist.

Die bestrahlte Lösung reduziert Diphenylpicrylhydrazyl, KMnO₄ und ammoniakalische AgNO₃-Lösung und bildet mit O₂ Benzophenon zurück. Alkoholzusatz unter anaeroben Bedingungen verschiebt die Bande nach kleineren Wellenzahlen von 31 000 cm⁻¹ nach 27 500 cm⁻¹. Bei Säurezusatz kehrt sie zurück (Indikator-effekt). Die bestrahlte Lösung zeigt keinen Paramagnetismus.

^{*)} In Quarzküvetten, Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W, 1-10⁻⁵ molare Lösungen, +40 bis -195°C ;

^{**)} Methanol, Äthanol, 2-Propanol, t-Butanol, Tetrahydrofuran, Äthyläther, Essigester, CHCl₃, Toluol; nicht dagegen in Benzol, CCl₄, Acetonitril, Cyclohexan, n-Hexan.

Ähnliche spektrale Effekte beobachteten wir bei der Bestrahlung von p-alkylierten (Methyl-, t-Butyl-) Benzophenonen, Acetophenon und Benzaldehyd. Das Spektrum einer bestrahlten Lösung von 4.4'-Di-t-butylbenzophenon in Isopropanol zeigt um $40\ 000\ \text{cm}^{-1}$ eine ausgeprägte Feinstruktur. Der oben beschriebene spektrale Effekt tritt nicht auf bei der Bestrahlung von o-Methylbenzophenon oder Dimesitylketon (konkurrierende Photoenolbildung).



UV-Bestrahlung einer 10^{-4} molaren Lösung von Benzophenon in Isopropanol. Lampe: Hg-Hochdruckbrenner HPK 125 W; Quarzküvette; Abstand: 10 cm; Temperatur ca. 25°C .

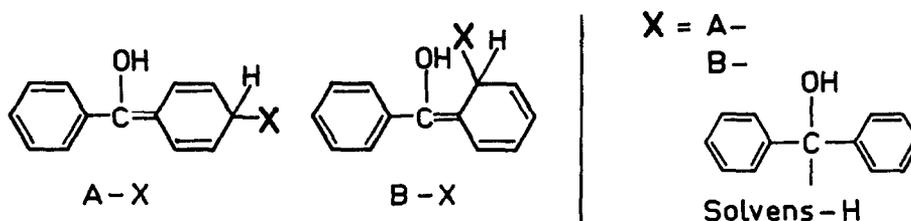
0 : Spektrum vor der Bestrahlung.
 1 : nach 10 s Bestrahlung.
 2 : nach 20 s Bestrahlung.
 3 : nach Zugabe eines Kristalles Na-Isopropylat zu Lösung 2.

Abb. 1.

Seit 1958¹⁾ sind mehrere Vorschläge für die den spektralen Effekt des Benzophenons verursachende Substanz gemacht worden. Es wurden Addukte zwischen Diphenylhydroxymethyl oder Dimethylhydroxymethyl und Benzophenon¹⁻⁶⁾, in einem Fall ein Charge-Transfer-Komplex zwischen Diphenylhydroxymethyl und Dimethylhydroxymethyl⁷⁾ formuliert.

Wir schlagen aus den im folgenden kurz dargelegten Gründen für die den spektralen Effekt verursachende(n) Substanz(en) Strukturen vor, welche formal a) aus zwei Diphenylhydroxymethylradikalen oder b) aus einem Diphenylhydroxymethylradikal und einem aus dem Lösungsmittel unter Abstraktion eines H-Atoms entstandenen Radikal gemäß folgendem Schema unter Desaromatisierung von zwei Phenylringen oder einem Phenylring aufgebaut gedacht werden können^{*)}.

*) Eine Desaromatisierung bei der Bestrahlung aromatischer Ketone vermuten auch G.Wettermark et al. in Analogie zu ihren Befunden bei der Bestrahlung des o-Nitrotoluols⁸⁾.



Dabei ist die Art der Verknüpfung, ob in α - oder in γ -Stellung zur Hydroxymethylengruppierung, vorläufig noch unbekannt. Da die vorgeschlagenen Verbindungen hinsichtlich der Summenformel, des Molekulargewichtes und der formalen Reduktionsstufe mit dem Benzopinacol übereinstimmen, sollen diese im folgenden zusammenfassend "Isobenzpinacol" genannt werden.

Mit den hier vorgeschlagenen Strukturen können die Oxydationsempfindlichkeit, die Indikatoreigenschaft, das UV-Spektrum und die Bildungsweisen der den spektralen Effekt verursachenden Substanzen erklärt werden.

1) Oxydationsempfindlichkeit: Durch die Oxydation des Isobenzpinakols zu Benzophenon wird die hohe Resonanzenergie des aromatischen Systems gewonnen.

2) Indikatoreigenschaft: Die enolischen OH-Gruppen geben dem Isobenzpinacol den Charakter einer Säure. Salzbildung verursacht eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande.

3) UV-Spektrum: Das Isobenzpinacol ist als Methylencyclohexadien-(2.5)-derivat ein Phenylpolyen. Da die Spektren der ω -Phenylpolyene bis zum Phenyl-octatetraen bekannt sind, kann man mittels der Hückel-MO-Methode die Lage des längstwelligen Maximums des Isobenzpinakols interpolieren (Abb.2). Das gleiche gilt für das Spektrum des o-Methylbenzophenon-Photoenols⁹⁾ (1.2-Dimethylencyclohexadien-Derivat), das bei Zimmertemperatur blitzspektroskopisch^{10,11)} und bei -195°C ^{11,12)} gemessen worden ist.

Die nach der HMO-Methode berechneten Δm -Werte von Benzylidencyclohexadien-(2.5) und 1-Benzyliden-2-methylencyclohexadien sind 0.796 und 0.486.

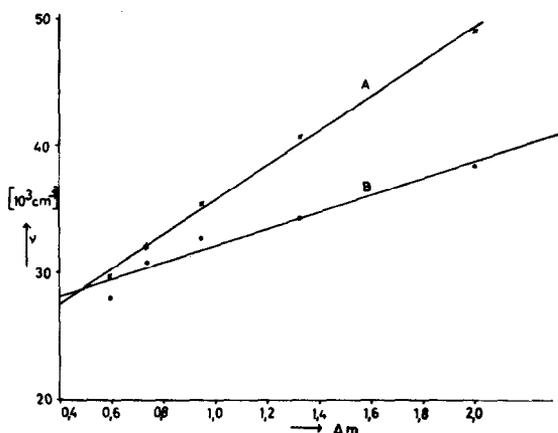


Abb. 2.

Δm -Werte der Phenylpolyene, in β -Einheiten, aufgetragen gegen die Wellenzahl.

A: des Maximums der p-Bande.

B: des längstwelligen Maximums der α -Bande.

Die Punkte des Korrelationsdiagramms beziehen sich, von rechts nach links gelesen, auf die Phenylpolyene $\text{C}_6\text{H}_5-(=)_n$ mit $n = 0$ (Benzol), 1, 2, 3, 4.

Tabelle 1

Vergleich der gemessenen und berechneten Wellenzahlen für die Lagen der längstwelligen Bande des Isobenzpinakols und o-Methylbenzophenon-Photoenols

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}]$ gemessen	$\tilde{\nu}_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}]$ berechnet
Isobenzpinakol (unsubstituiert)*)	31 400	30 400
Isobenzpinakol (t-butylsubstituiert)**)	29 000	28 800
Photoenol des o-Methylbenzophenons bei 20°C	27 200	26 200
o-Methylbenzophenons bei -195°C	24 400	26 200

Anm.: *) Es ist durch empirische Parameter berücksichtigt worden, daß die Anwesenheit der OH-Gruppe und die durch Ringbildung erzwungene Koplanarität des π -Systems im gekreuzten Konjugations-System eine bathochrome, dagegen die Verdrehung des Phenylringes und des gekreuzt konjugierten Systems gegeneinander eine hypsochrome Verschiebung bewirken.

**) Es wurde angenommen, daß t-Butylgruppen den gleichen bathochromen Effekt bewirken wie Methylgruppen, nämlich ca. 600 cm^{-1} pro Gruppe.

4) Weitere Bildungsweisen der reduzierenden Substanzen vom Typ des Isobenzpinakols: Die oben beschriebene reduzierende Substanz und verwandte Verbindungen mit ähnlichem Chromophor konnten wir auch auf verschiedene andere Weisen erzeugen:

a) Hydrolyse von Na-Benzophenonketyl und Benzophenondinatrium. Mit diesen Verfahren läßt sich auch neben dem Pinakol das Isopinakol des o-Methylbenzophenons erzeugen, dessen UV-Spektrum (längstwellige Bande $32\ 000\ \text{cm}^{-1}$) von dem des Photoenols (längstwellige Bande $27\ 200\ \text{cm}^{-1}$ bei 20°) verschieden ist.

b) UV-Bestrahlung von Benzpinakollösungen (auch in n-Hexan).

c) Kochen von Benzpinakoldimethyläther in Isopropanol.

d) Elektronen- oder Röntgenbestrahlung (relativ hohe Intensität) von Benzophenon in Isopropanol, jedoch nicht ^{60}Co - γ -Bestrahlung (relativ geringe Intensität).

e) Umsetzung von Benzophenonketyl oder Benzophenondinatrium mit Alkylhalogeniden¹³⁾, wobei als Endprodukt nach der O_2 -Oxydation der reduzierenden Substanz p-Alkylbenzophenon isoliert werden konnte.

Über kinetische Untersuchungen sowie die Einordnung der obigen Befunde in den Mechanismus der Photoreduktion des Benzophenons werden wir detailliert an anderer Stelle berichten.

Die Rechnungen nach der Hückel-MO-Methode wurden im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt.

Literatur

- 1) G.O.Schenck, W.Meder und M.Pape,
Proc. 2nd United Nations International Conference on the Peaceful
Uses of Atomic Energy 29, 352 (1958)
- 2) M.Pape, Dissertation, Göttingen 1961
- 3) 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)
- 4) V.Franzen, Liebigs Ann. Chem. 633, 1 (1960)
- 5) H.Mauser und H.Heitzer,
Naturwissenschaften 50, 568 (1963)
- 6) H.Mauser, U.Sproesser und H.Heitzer,
Chem. Ber. 98, 1639 (1965)
- 7) H.L.J.Bäckström, K.L.Appelgren und R.J.V.Niklasson,
Acta chem. Scand. 19, 1555 (1965)
- 8) G.Wettermark, E.Black und L.Dogliotti,
Photochemistry and Photobiology 4, 229 (1965)
- 9) N.C.Yang und C.Rivas,
J. Amer. chem. Soc. 83, 2213 (1961)
- 10) A.Beckett und G.Porter,
Trans. Faraday Soc. 59, 2051 (1963)
- 11) E.F.Ullman und K.R.Huffman,
Tetrahedron Letters 1965, 1863
- 12) G.Matthias, Dissertation, Würzburg 1965
- 13) G.O.Schenck und G.Matthias,
Tetrahedron Letters, in Vorbereitung