

Photochemische α -Spaltung von Ketonen in Lösung, III ¹⁾

Beeinflussen radikalstabilisierende Substituenten die
Geschwindigkeit der α -Spaltung?

H. - G. Heine

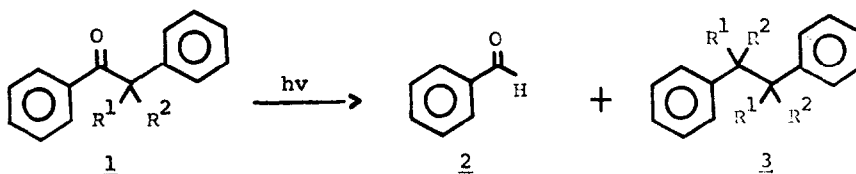
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG,
415 Krefeld-Uerdingen, Deutschland

(Received in Germany 27 June 1972; received in UK for publication 10 July 1972)

Wie aus zahlreichen Untersuchungen ²⁾ hervorgeht, steigen Radikalbildungsgeschwindigkeit und Quantenausbeute der photochemischen α -Spaltung von Ketonen in Lösung mit zunehmendem Substitutionsgrad des zur Carbonylgruppe α -ständigen Kohlenstoffatoms. Dieses Phänomen sowie die Selektivität des Bindungsbruchs bei asymmetrisch substituierten Ketonen werden im allgemeinen mit der Stabilität der resultierenden Radikale gedeutet ³⁾. Diese auf den ersten Blick attraktive Erklärung schließt ein, daß der Übergangszustand der α -Spaltung dem Acyl-/Alkylradikalpaar ähnlich ist, da ja nur dann radikalstabilisierende Einflüsse sich auf die Geschwindigkeit der α -Spaltung auswirken können. Obwohl auch die mit hoher Quantenausbeute ($\phi \sim 0.7$) eintretende α -Spaltung des Dibenzylketons ⁴⁾ mit diesen Vorstellungen scheinbar im Einklang ist, läßt eine neuere Analyse der Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität bei thermischen Radikalreaktionen ⁵⁾ Zweifel an der allgemeinen Gültigkeit der oben genannten Deutung aufkommen. So konnte u.a. durch Vergleich der Bindungsdissoziationsenergien homologer Alkylderivate gezeigt werden, daß im Unterschied zu herkömmlichen Betrachtungen beispielsweise dem Methyl- und dem tert.-Butylradikal etwa gleiche Energieinhalte zukommen. Die in der Reihe der einfachen Alkylphenone nur beim Pivalophenon wirksame α -Spaltung ^{1a, 6, 7)} wäre demnach nicht auf eine besondere Stabilität des tert.-Butylradikals, sondern

vielmehr auf sterische Faktoren ⁵⁾ zurückzuführen. Um festzustellen, ob und in welchem Maß die Geschwindigkeit der photochemischen α -Spaltung von Ketonen in Lösung durch radikalstabilisierende Substituenten beeinflusst wird, haben wir die Photolyse des Benzylphenylketons (1a) und einiger Derivate untersucht.

Belichtung ⁸⁾ von 1a in Benzol (0.1 m) führt zur Bildung von Benzaldehyd (2) und Dibenzyl (3a) ⁹⁾. Entsprechend fragmentieren 1b und 1c zu 2 und 3b bzw. 3c.



<u>1</u>	R ¹	R ²	E _T ^{a)} (kcal/Mol)	$\tau \times 10^9$ (sec)	k _q × 10 ⁻⁷ (sec ⁻¹)
a	H	H	72.0 ^{b)}	125	0.8
b	CH ₃	H	72.9	11	9
c	CH ₃	CH ₃	72.9	6	17

a) Methylcyclohexan/*i*-Pentan (4:1), 77°K, b) 72.4 kcal/Mol in Methanol/
Äthanol (1:1), 77°K ¹⁰⁾ .

Die α -Spaltung der Ketone 1a-c unterbleibt in Gegenwart von Piperin (1-2 m) und erfolgt demnach ausschließlich aus dem jeweiligen Triplettzustand. Stern-Volmer-Analyse der durch Naphthalin (E_T = 60.9 kcal/Mol) ¹¹⁾ gehemmten α -Spaltung von 1a-c in Benzol liefert unter Verwendung von k_q = 5 × 10⁹ l/Mol × sec¹²⁾ τ -Werte von 10⁻⁷ bis 10⁻⁸ sec (s. Tabelle). Geht man davon aus, daß die Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Desaktivierung (k_d) der triplettangeregten Ketone 1a-c in der Größenordnung derjenigen der Alkylphenone (10⁵ - 10⁶ sec⁻¹) ⁶⁾ liegen, so ergeben sich gemäß 1/ τ = k_q + k_d für 1a-c k_d-Werte von etwa 10⁷ bis 10⁸ sec⁻¹ (s. Tabelle).

Wie unsere Untersuchungen zeigen, ist die α -Spaltung des Benzylphenylketons (1a) langsamer ($k_{\alpha} = 8 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$) ¹³⁾ als die Photolyse des Pivalophenons, für die k_{α} zu $3.1 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$ 1a) bzw. unabhängig von Lewis ⁶⁾ zu $2.3 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$ bestimmt wurde. Ein Zusammenhang zwischen der Stabilität der Radikale und ihrer Bildungsgeschwindigkeit (k_{α}) ist offensichtlich im Fall der α -Spaltung von Alkylphenonen nicht vorhanden ¹⁵⁾. Im Übergangszustand ist also die Bindung zwischen der angeregten Carbonylgruppe und dem α -ständigen Kohlenstoffatom erst wenig gedehnt, so daß sich die Stabilität der zu bildenden Radikale nicht auswirken kann. Die unterschiedlichen k_{α} -Werte für die α -Spaltung des Pivalophenons und 1a bzw. die Zunahme von k_{α} in der Reihe 1a bis 1c sind demnach auf sterische Effekte zurückzuführen, wie sie von Rüchardt ⁵⁾ auch für thermische Radikalreaktionen, z.B. den Peresterzerfall, diskutiert werden.

Literaturverzeichnis

1. a. Mitteilung I: H.-G. Heine, Liebigs Ann. Chem. 732, 165 (1970),
b. Mitteilung II: H.-G. Heine, Tetrahedron Letters 1971, 1473.
2. a) N. C. Yang und E. D. Feit, J. Amer. chem. Soc. 90, 504 (1968),
b) P. J. Wagner und R. F. W. Spoerke, J. Amer. chem. Soc. 91, 4437 (1969),
c) J. C. Dalton, K. Dawes, N. J. Turro, D. S. Weiss, J. A. Barltrop und J. D. Doyle, J. Amer. chem. Soc. 93, 7213 (1971).
3. a) G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965),
b) Angew. Chem. internat. Edit. 4, 211 (1965),
c) P. J. Wagner und G. S. Hammond, "Advances in Photochemistry", Vol. 5, S. 21, Intersc. Publ., J. Wiley, New York, 1968.
4. a) P. S. Engel, J. Amer. chem. Soc. 92, 6074 (1970),
b) W. K. Robbins und R. H. Eastman, J. Amer. chem. Soc. 92, 6076 (1970).
5. Ch. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970),
Angew. Chem. internat. Edit. 9, 830 (1970).

6. F. D. Lewis, Tetrahedron Letters 1970, 1373.
7. T. Matsuura und Y. Kitaura, Tetrahedron 25, 4487 (1969).
8. Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W, N_2 , Pyrex, 20°
9. J. Kenyon, A. R. A. A. Rassoul und G. Soliman, J. chem. Soc. 1956, 1774.
10. A. Heller und E. Wasserman, J. chem. Phys. 42, 949 (1965).
11. W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 86, 4537 (1964).
12. P. J. Wagner und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 88, 1245 (1966).
13. Dieser Wert sowie k_G von 1b und 1c sind obere Grenzen, wenn man berücksichtigt, daß ähnlich wie bei β -phenylsubstituierten Alkylphenonen k_d von 1a-c möglicherweise größer als 10^6 sec^{-1} ist.
14. P. J. Wagner, P. A. Kelso und A. E. Kemppainen, Mol. Photochem. 2, 81 (1970).
15. Zu dem gleichen Ergebnis führt ein Vergleich der Radikalbildungsgeschwindigkeiten des Pivalophenons und der α -phenylierten Derivate von 1a.

Prof. H.-D. Scharf, TU Aachen, danke ich für die Aufnahme der Emissionsspektren.