

PHOTOCHEMISCHE α -SPALTUNG VON KETONEN IN LÖSUNG, IV ¹⁾

Photolyse der Benzoinäther

H.-G. Heine

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG,

415 Krefeld-Uerdingen, Deutschland

(Received in Germany 6 October 1972; received in UK for publication 16 October 1972)

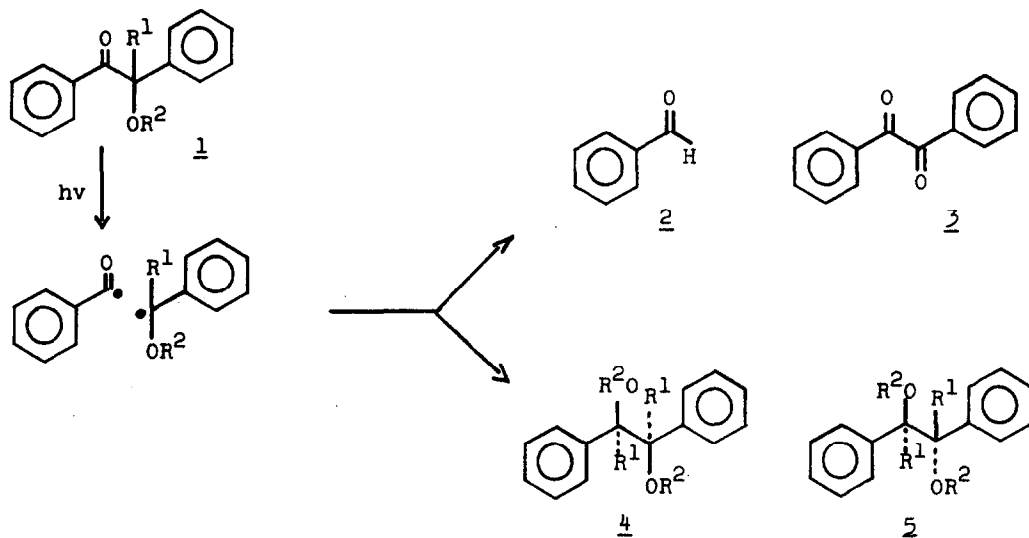
In Fortführung unserer Arbeiten über die α -Spaltung elektronenangeregter Phenylketone in Lösung ¹⁻³⁾ haben wir das photochemische Verhalten α -substituierter Benzylphenylketone mit elektronenspendenden Substituenten am Beispiel der Benzoinäther 1 ⁴⁾ untersucht. Diese Verbindungen haben aufgrund ihrer Eigenschaft, bei Lichteinwirkung die Polymerisation von Vinylmonomeren zu starten, praktische Bedeutung erlangt ⁵⁾.

Belichtet ^{6a)} man Lösungen der Benzoinalkyläther 1a-c in Benzol (0.1 m), so werden als Folgeprodukte der α -Spaltung in Benzoyl- und α -Alkoxybenzylradikale Benzaldehyd (2), Benzil (3) sowie die diastereomeren Dihydrobenzoindialkyläther 4a-c (meso) und 5a-c (racem) gebildet (s. Tab.). Die Ausbeuten der in nahezu äquimolaren Mengen entstehenden Pinakoläther betragen im allgemeinen 60-70 %. In Gegenwart bereits geringer Mengen 1,3-Diene oder Styrol wird die Bildung von 2 und 3 durch Abfangen der Benzoylradikale unterdrückt.

Einen prinzipiell gleichartigen Verlauf wie 1a-c nimmt auch die Belichtung der α -substituierten Benzoinmethyläther 1d und 1e, die einerseits wiederum zu 2 und 3, andererseits zu den Pinakolathern 4d und 5d (60 %) bzw. Benzpinakoldimethyläther (4e, 65 %) führt. Darüberhinaus werden in geringer Menge Acetophenon (~ 3 %) bzw. Benzophenon (~ 10 %) gebildet. Der thermischen Fragmentierung der Semipinakolatherradikale ⁷⁾ kommt daher unter den Belichtungsbe-

dingungen nur untergeordnete Bedeutung zu.

Belichtet ^{6a)} man Benzoinphenyläther (1f) in Benzol, so tritt als dominierende Reaktion ebenfalls α -Spaltung zu 2, 3 sowie 4f und 5f (62 %) ein; nur in untergeordnetem Maß entsteht durch β -Spaltung Phenol.



	R ¹	R ²	<u>4</u> a)	<u>5</u> a)
	Schmp. (°C)			
a	H	CH ₃	141-142	91- 92
b	H	C ₂ H ₅	60- 61	69- 70
c	H	1-C ₃ H ₇	85- 86	35- 37
d	CH ₃	CH ₃	170-171	124-126
e	C ₆ H ₅	CH ₃	154-156	
f	H	C ₆ H ₅	172-173	150-151

a) Die stereochemische Zuordnung ⁸⁾ wurde durch Vergleich mit authentischen Proben (7, 10, 11) und durch Korrelation der chemischen Verschiebung benzyli-
scher bzw. aliphatischer Protonen in 4 und 5 getroffen.

Wie Löschversuche zeigen ^{6b)}, wird die α -Spaltung der Benzoinalkyläther la-d durch Naphthalin ($< 1 \text{ m}$) oder Piperlylen ($> 1 \text{ m}$) nicht inhibiert. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die α -Spaltung von la-d anders als im Fall der tert. Alkylphenone ^{2, 12)} und des Benzylphenylketons sowie seiner α -methylierten oder α -phenylierten Derivate ¹⁾ aus einem Triplettzustand extrem kurzer Lebensdauer erfolgt, d. h. $\tau < 2 \times 10^{-10} \text{ sec}$. Im Hinblick auf den nicht signifikanten Einfluß einer α -ständigen Alkoxygruppe auf die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung (k_d) triplettangeregter Phenylketone ¹³⁾ wäre der Grund für die geringe Lebensdauer der Triplets von la-d jeweils ein hoher Wert für k_α ¹⁴⁾, d. h. $k_\alpha \gg 5 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$. Für diesen Fall besteht dann aber auch die Möglichkeit, daß k_α größer als die Geschwindigkeit der Spinnkehr (k_{ISC}) ist ¹⁵⁾ und die α -Spaltung der Benzoinalkyläther somit bereits aus dem angeregten Singulettzustand erfolgt. Hierfür sprechen auch die Ergebnisse von CIDNP-Studien bei Belichtung von la ⁴⁾.

Im Unterschied zu der Photolyse der Benzoinalkyläther la-d läßt sich die α -Spaltung des Benzoinphenyläthers (lf) wie auch diejenige des Benzoinacetats ¹⁷⁾ durch Naphthalin glatt inhibieren und erfolgt demnach offensichtlich aus einem Triplettzustand "normaler" Lebensdauer. Die Klärung der Substituenteneinflüsse auf die Geschwindigkeit der Radikalbildung bei der α -Spaltung α -substituierter Benzylphenylketone ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Literaturverzeichnis

- 1) Mitteilung III: H.-G. Heine, Tetrahedron Letters 1972, 3411.
- 2) H.-G. Heine, Liebigs Ann. Chem. 732, 165 (1970).
- 3) H.-G. Heine, Tetrahedron Letters 1971, 1473.
- 4) T. Dominh, Ind. Chim. Belg. 36, 1080 (1971).
- 5) H.-G. Heine, H.-J. Rosenkranz und H. Rudolph, Angew. Chem. im Druck.
- 6) Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W, N_2 , 20 °C,
a) Pyrexfilter, b) GWCa-Filter (Wertheim), durchlässig für $\lambda > 330 \text{ nm}$.
- 7) G. E. Hartzell und E. S. Huyser, J. org. Chemistry 29, 3341 (1964).

- 8) Ohne Angabe der Stereochemie wurden einige der in der Tabelle aufgeführten Pinakoläther durch Umsetzung der entsprechenden Benzyläther mit Di-tert.-butylperoxid erhalten 9).
- 9) R. L. Huang und S. S. Si-Hoe in "Vistas in Free-Radical Chemistry", W. A. Waters, Pergamon Press, London, 1959, 242.
- 10) H. Fiesselmann und F. Hörndler, Chem. Ber. 87, 911 (1954).
- 11) E. Bergmann und S. Fujise, Liebigs Ann. Chem. 483, 65 (1930).
- 12) F. D. Lewis und T. A. Hilliard, J. Amer. chem. Soc. 94, 3852 (1972); F. D. Lewis, R. W. Johnson und R. A. Ruden, *ibid.* 94, 4292 (1972); P. J. Wagner und J. M. McGrath, *ibid.* 94, 3849 (1972); F. D. Lewis und J. Magyar, J. org. Chemistry 37, 2102 (1972).
- 13) F. D. Lewis und N. J. Turro, J. Amer. chem. Soc. 92, 311 (1970).
- 14) Ein Beispiel hierfür ist die α -Spaltung des Dibenzylketons aus einem sehr kurzlebigen Triplettzustand, s. P. S. Engel, J. Amer. chem. Soc. 92, 6074 (1970); W. K. Robbins und R. H. Eastman, *ibid.* 92, 6076 (1970).
- 15) Die Geschwindigkeit der Spinumkehr beträgt für Acetophenon $\sim 10^{-10} \text{ sec}^{-1}$ 17). In welchem Umfang α -ständige Substituenten k_{ISC} beeinflussen, ist unbekannt.
- 16) D. R. Kearns und W. A. Case, J. Amer. chem. Soc. 88, 5087 (1966).
- 17) J. C. Sheehan, R. M. Wilson und A. W. Oxford, J. Amer. chem. Soc. 93, 7222 (1971).