

# DIE PHOTOLYTISCHE $\alpha$ -SPALTUNG VON BENZOINALKYLÄTHERN IN SAUERSTOFFHALTIGEM METHANOL

S. ADAM und H. GÜSTEN\*

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe

und

D. SCHULTE-FROHLINDE

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-433 Mülheim a.d. Ruhr, Stiftstraße 34-36

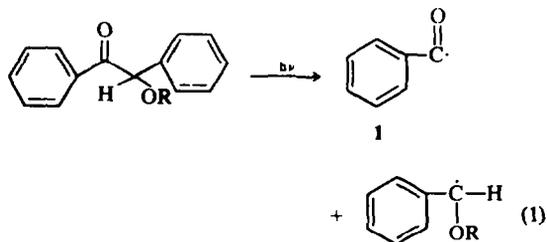
(Received in Germany 7 June 1974; Received in the UK for publication 21 August 1974)

**Zusammenfassung**—Die bei der photolytischen  $\alpha$ -Spaltung von Benzoinalkyläthern in sauerstoffhaltigem Methanol gebildeten Primärradikale, Benzoyl- (1) und  $\alpha$ -Alkoxybenzyl-Radikale (2), reagieren bei Raumtemperatur über ihre Peroxiradikale 3 und 4 zu den Endprodukten Perbenzoesäure (5), Benzoesäurealkylester (7), Benzaldehyd (11), Benzaldehyddimethylacetal (10) und Benzil in 100%-iger Ausbeute ab. Durch die Produktanalyse der Photolyse spezifisch deuterierter Benzoimethyläther wird gezeigt, dass Benzoesäuremethylester und Benzaldehyd Folgeprodukte des primären  $\alpha$ -Alkoxybenzylradikals (2) sind, während die Perbenzoesäure über das Benzoylradikal (1) gebildet wird. Die Peroxiradikale 3 und 4 reagieren beide in unabhängigen Radikalreaktionen durch Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel Methanol zu den Endprodukten ab, wobei als Oxidationsprodukte des Methanols über die Hydroxymethylperoxy-Radikale Ameisensäure, Wasserstoffperoxid, Perameisensäure und Formaldehyd gebildet werden. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

**Abstract**—The primary step in the photolytical  $\alpha$ -cleavage of benzoin alkyl ether in oxygen saturated methanol at room temperature is the formation of a benzoyl (1) and an  $\alpha$ -alkoxybenzyl radical (2), which react via their peroxi radicals 3 and 4 to the final products yielding perbenzoic acid (5), alkyl benzoate (7), benzaldehyde (11), benzaldehyde dimethylacetal (10) and benzil to 100%. Product analysis of the final products of the photolysis of specifically deuterated benzoimethyl ethers shows that methyl benzoate, benzaldehyde and benzaldehyde dimethylacetal are formed via the  $\alpha$ -methoxybenzyl radical (2) while the perbenzoic acid results from the benzoyl radical (1). Both the peroxi radicals 3 and 4 have an independent reaction pathway to the final products. Hydrogen abstraction of 3 and 4 from the solvent methanol give rise to hydroxy methyl radicals which yields formic acid, hydrogen peroxide, performic acid and formaldehyde via their hydroxy methyl peroxi radicals. The reaction pathway of the primary radicals is discussed.

## EINLEITUNG

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> haben wir über den *in situ* ESR-spektroskopischen Nachweis der bei der Photolyse von Benzoinalkyläthern in sauerstofffreien Lösungen bei Raumtemperatur entstehenden Benzoyl- (1) und  $\alpha$ -Alkoxybenzyl-Radikale (2) berichtet. Den starken Anstieg der Quantenausbeute in Gegenwart von Sauerstoff haben wir darauf zurückgeführt, dass die primär gebildeten Benzoyl- (1) und  $\alpha$ -Alkoxybenzylradikale (2) durch Reaktion mit Sauerstoff abgefangen werden,



wodurch die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination verringert wird. In der vorliegenden Arbeit berichten wir

über die Reaktion der photolytisch erzeugten Benzoyl- (1) und  $\alpha$ -Alkoxybenzylradikale (2) mit molekularem Sauerstoff in Methanol als Lösungsmittel.

## ERGEBNISSE

Bei der Photolyse von Benzoimethyläthern in sauerstoffhaltigem Methanol werden über 3 Mol Sauerstoff pro Mol umgesetzten Benzoimethyläthers verbraucht. Die vollständige Materialbilanz der photolytischen Zersetzung von Benzoimethyläthern in sauerstoffgesättigtem Methanol ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die obere Hälfte der Tabelle umfasst die Zersetzungsprodukte des Benzoimethyläthers, die untere Hälfte die Oxidationsprodukte des Lösungsmittels Methanol.

Berechnet man die Ausbeuten der gefundenen Produkte aus der oberen Hälfte der Tabelle 1 unter Berücksichtigung des Reaktionsmechanismus, so wird innerhalb der Fehlergrenzen eine 100%-ige Materialbilanz bezogen auf den eingesetzten Benzoimethyläther erreicht.

Wie Abb. 1 zeigt, nehmen vier der fünf Hauptprodukte der Photolyse des Benzoimethyläthers linear mit der Belichtungszeit zu. Nur das Benzil nimmt nach einer

Tabelle 1. Materialbilanz der Photolyse von Benzoinmethyläther in sauerstoffgesättigtem Methanol bei Belichtung mit der Wellenlänge 366 nm nach 10%-igem Umsatz. Ausgangskonzentration:  $5 \times 10^{-2}$  Mol/l

Produkte	Anteil an umgesetzter Masse Benzoinmethyläther (%)		Mol/umgesetzte Mol Benzoinmethyläther
	ohne Berücksichtigung des Mechanismus	mit Berücksichtigung des Mechanismus*	
Perbenzoesäure	57.4	43.8	0.94
Benzoessäuremethylester	51.2	45.1	0.85
Benzaldehyddimethylacetal	6.7	5.4	0.10
Benzaldehyd	4.0	3.4	0.09
Benzil	3.5	3.5	0.04
Benzol	0.14	0.14	0.004
Kohlenmonoxid	0.05	0.05	0.004
	$\Sigma = 123.0$	$\Sigma = 101.4$	$\Sigma = 2.03$
Gesamtperoxid			2.1
Wasserstoffperoxid			1.1
Formaldehyd			0.38
Gesamtsäure			2.8
Ameisensäure			1.4
Perameisensäure			0.46

\*Der Carbonylsauerstoff des Benzoessäuremethylesters, des Benzaldehydes, die OOH-Gruppe der Perbenzoesäure, sowie eine Methoxygruppe des Benzaldehyddimethylacetals stammen aufgrund des diskutierten Mechanismus (siehe Diskussion) nicht aus dem eingesetzten Benzoinmethyläther.

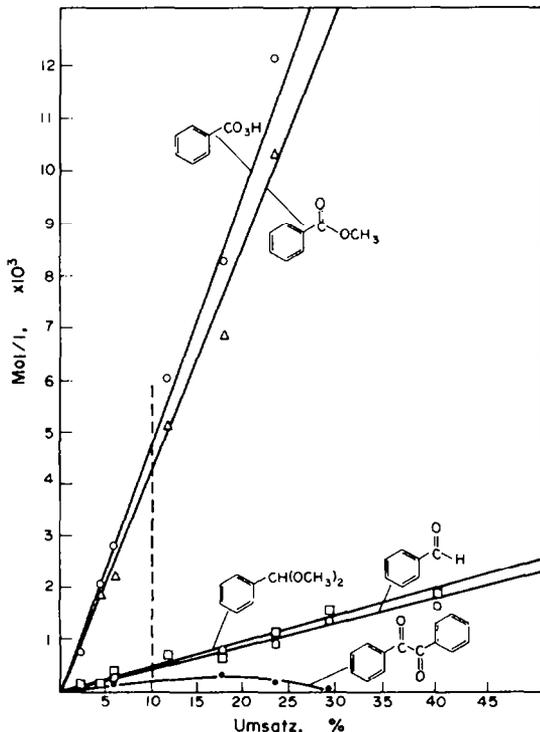


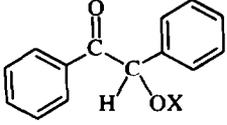
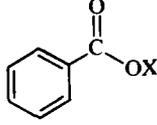
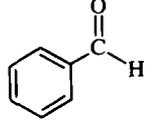
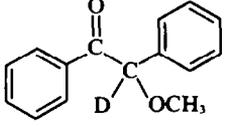
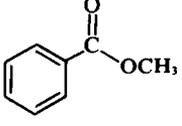
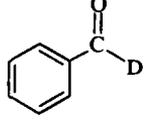
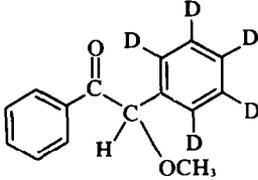
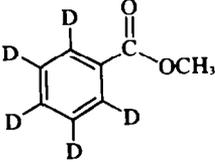
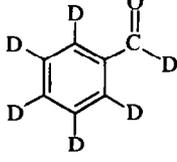
Abb 1. Bildung der Photolyseprodukte des Benzoinmethyläthers in sauerstoffgesättigtem Methanol mit Licht der Wellenlänge 366 nm in Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Ausgangskonzentration:  $5 \times 10^{-2}$  Mol/l

gewissen Anreicherung ab, da es als einziges Photolyseprodukt selbst Licht der Wellenlänge 366 nm absorbiert und deshalb der sekundären Photolyse unterliegt.<sup>1</sup> Parallel zur Bildung der Photolyseprodukte des Benzoinmethyläthers nehmen auch die Oxidationsprodukte des Lösungsmittels Methanol linear mit der Belichtungszeit zu (Abb. 2).

Durch massenspektroskopische Analyse der Photolyseprodukte spezifisch deuterierter Benzoinalkyläther lässt sich zeigen (s. Tabelle 2), dass der in Gegenwart von Sauerstoff gebildete Benzoessäureester den benzylseitigen Phenylring und die Alkoxygruppe des belichteten Benzoinmethyläthers enthält. Auch der entstandene Benzaldehyd enthält den benzylseitigen Phenylring, sowie den  $\alpha$ -Wasserstoff der  $\alpha$ -Alkoxybenzyl-Hälfte der Ausgangsverbindung.

Die Photolyseprodukte Benzoessäureester und Benzaldehyd treten auch in Abwesenheit von Sauerstoff auf.<sup>1</sup> Während sie in Gegenwart von Sauerstoff den Phenylring aus dem  $\alpha$ -Alkoxybenzylradikal 2 enthalten (s. Tabelle 2), werden beide Produkte in sauerstofffreier Lösung ausschliesslich aus dem Benzoylfragment 1 des Benzoinäthers gebildet, wobei die Alkoxygruppe des Benzoessäureesters aus dem eingesetzten Alkohol stammt.<sup>1</sup> Neben dem Benzaldehyd und dem Benzoessäuremethylester tritt in sauerstoffgesättigtem Methanol noch Benzaldehyddimethylacetal auf. Wie Tabelle 3 zeigt, enthält das entstehende Vollacetal ebenfalls den  $\alpha$ -Wasserstoff des belichteten Benzoinäthers. Ersetzt man den  $\alpha$ -Wasserstoff im Benzoinalkyläther durch eine  $\alpha$ -Methyl- oder  $\alpha$ -Phenyl-

Tabelle 2. Bildung von Benzoesäureester und Benzaldehyd bei der Photolyse von spezifisch deuterierten Benzoinalkyläther mit Licht der Wellenlänge 366 nm in sauerstoffgesättigten Alkoholen. Ausgangskonzentration:  $5 \times 10^{-2}$  Mol/l

Ausgangsprodukt		Photolyseprodukte	
Benzoinäther	Lösungsmittel	Benzoesäuremethylester	Benzaldehyd
 $X = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CD}_3$	YOD  $Y = \text{CH}_3, \text{CD}_3$		
	CH <sub>3</sub> OH		
	CH <sub>3</sub> OH		

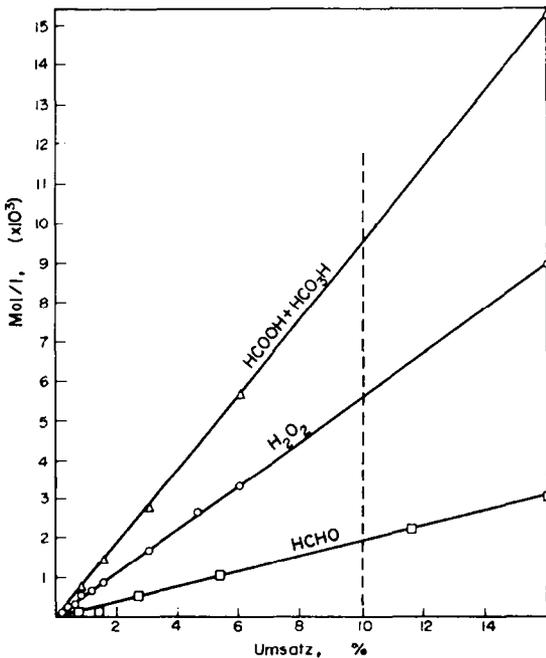


Abb 2. Bildung der Oxidationsprodukte des Methanols während der Photolyse des Benzoinmethyläthers in sauerstoffgesättigtem Methanol mit Licht der Wellenlänge 366 nm in Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Ausgangskonzentration:  $5 \times 10^{-2}$  Mol/l

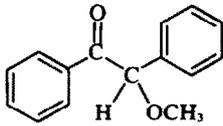
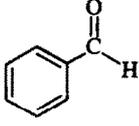
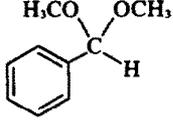
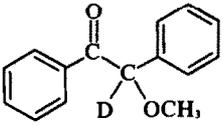
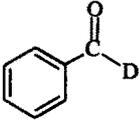
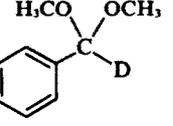
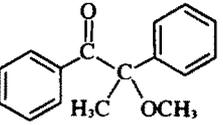
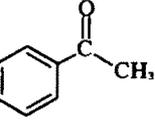
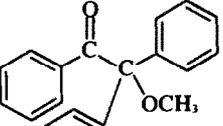
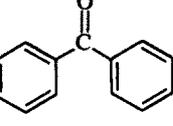
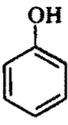
Gruppe, so werden anstelle von Benzaldehyd und Benzaldehydacetal neue Produkte, wie Acetophenon bzw. Benzophenon gebildet.

Der Phenylring der mit hoher Ausbeute gebildeten Perbenzoesäure (s. Tabelle 1) stammt ausschließlich von der Benzoylgruppe des Benzoinalkyläthers.

#### DISKUSSION

Die Photolyse der Benzoinalkyläther in sauerstoffhaltigem Methanol führt, wie die Photolyse in sauerstofffreien Lösungen,<sup>1</sup> ausschließlich zu Produkten, die einen Bruch der zentralen C-C-Bindung voraussetzen. Es ist daher anzunehmen, dass auch in Gegenwart von Sauerstoff der Primärschritt der Photolyse in einer  $\alpha$ -Spaltung besteht (Reaktion 1). Die entstandenen Radikale 1 und 2 reagieren dann mit Sauerstoff zu den entsprechenden Peroxiradikalen 3 und 4 ab (Schema 1). Dafür spricht der gemessene Sauerstoffverbrauch von über 3 Mol pro Mol umgesetzten Benzoinäthers. In sauerstofffreien Lösungen dagegen ist die Hauptreaktion der Primärradikale 1 und 2 die Dimerisierung zu Benzil und 1,2-Dialkoxy-1,2-diphenyläthan.<sup>1</sup> Da in sauerstoffgesättigtem Methanol das Dimerisierungsprodukt des Radikals 2 nicht gefunden wird, seine Dimerisierungsreaktion mit  $k = \sim 10^9$   $1 \times \text{Mol}^{-1} \times \text{sec}^{-1}$  aber schon nahezu diffusionskontrolliert verläuft,<sup>2</sup> muss die Bildung des  $\alpha$ -Alkoxybenzylperoxiradikals 4 die schnellere Reaktion sein. Nach Ingold<sup>3</sup> verläuft die Peroxiradikal-Bildung diffusionskontrolliert.

Tabelle 3. Bildung von Benzoesäuremethylester, Benzaldehyd, Benzaldehyd-dimethylacetal, Acetophenon, Benzophenon und Phenol bei der Photolyse von Benzoinmethyläther und  $\alpha$ -substituierten Benzoinäthern mit Licht der Wellenlänge 366 nm in sauerstoffgesättigtem Methanol. Ausgangskonzentration:  $5 \times 10^{-2}$  Mol/l

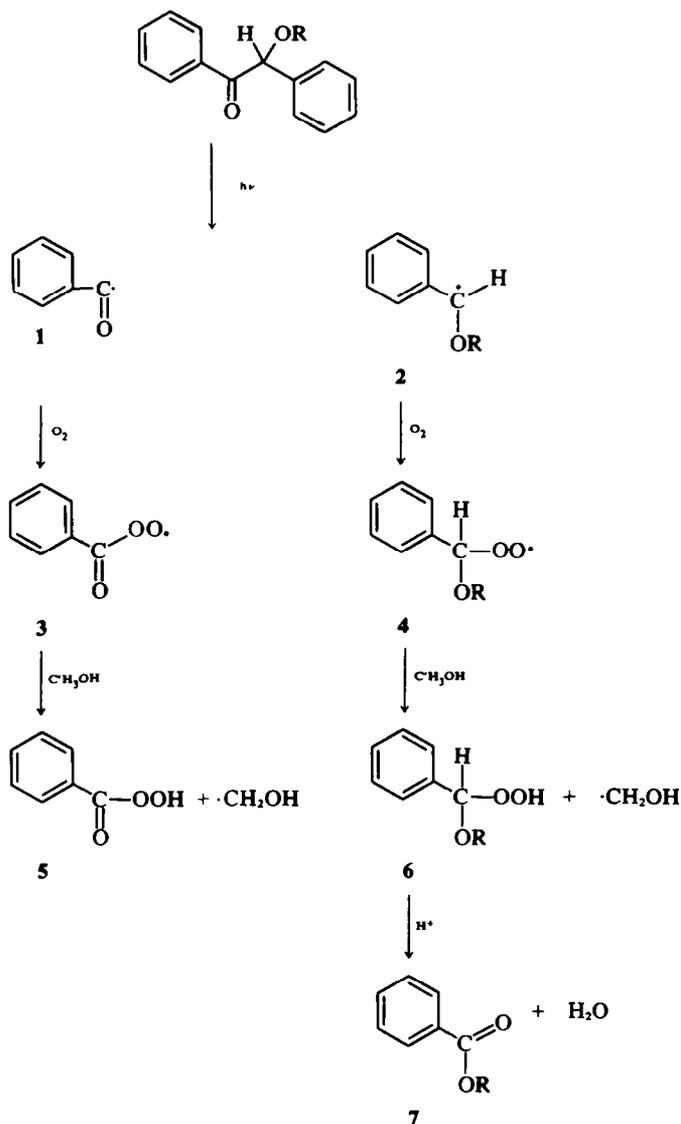
Benzoinäther	Benzoesäuremethylester (Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther)	Benzaldehyd (Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther)	Weitere Produkte (Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther)
	0.85	 0.09	 0.10
	0.85	 0.09	 0.10
	0.72	/	 0.17
	0.49	/	 0.18  0.11

#### Bildung der Hauptprodukte

Von Peroxiradikalen vom Typ 3 ist bekannt,<sup>4</sup> dass sie H-Atome von Alkoholen abstrahieren. 3 sollte daher in Methanol in Perbenzoesäure übergehen (Schema 1). Die gefundene Ausbeute an Perbenzoesäure beträgt 94% des maximal möglichen Wertes, d.h. innerhalb der Fehlergrenzen reagieren alle 3 in dieser Weise. Mit diesem Mechanismus steht im Einklang, dass die gebildete Perbenzoesäure zu 100% aus dem Benzoylteil des Benzoinmethyläthers stammt.

Von 4 kann ebenfalls erwartet werden, dass es in Methanol als Lösungsmittel ein H-atom abstrahiert. Für eine H-Abstraktion spricht, dass etwa zwei Methanolmoleküle pro zersetztem Benzoinmethyläthermolekül umgesetzt werden (Tabelle 1). Die  $\alpha$ -Alkoxy-

benzyl-hydroperoxide sind in alkalischer Lösung thermisch relativ stabile Verbindungen.<sup>5,6</sup> Dennoch nehmen wir an, dass der Zerfall des  $\alpha$ -Alkoxybenzylhydroperoxids zu Benzoesäuremethylester schon während der Belichtungsperiode erfolgt. Dafür spricht, dass sich die UV- und PMR-Spektren der belichteten Lösungen nach vollendeter Belichtung nicht mehr ändern. Im PMR-Spektrum der belichteten Lösung sind keine <sup>1</sup>H-Signale vorhanden, die dem  $\alpha$ -Methoxybenzylhydroperoxid<sup>5</sup> zugeordnet werden können. Ausserdem wird der Benzoesäuremethylester linear mit der Belichtungszeit gebildet (s. Abb. 1). Wir nehmen deshalb an, dass das entstandene Hydroperoxid 6 in saurer Lösung in Analogie zum Verhalten von Hydroxyhydroperoxiden<sup>7</sup> in Benzoesäureester übergeht. 85% von 4 reagieren in dieser Weise



SCHEMA 1

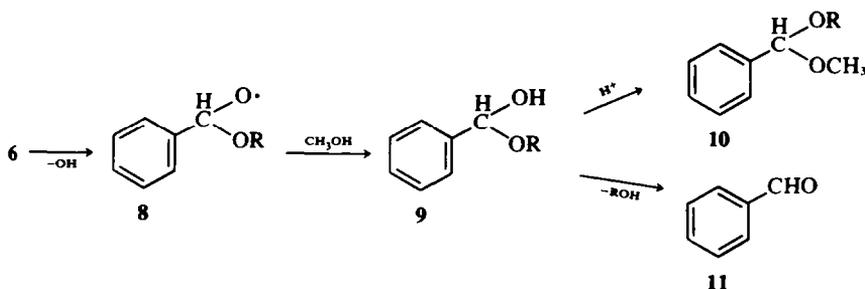
ab. Die Protonen, die für die katalytische Dehydratisierung von **6** notwendig sind, werden vermutlich von den entstehenden Säuren, wie Perbenzoesäure, Ameisen- und Perameisensäure geliefert. Im Einklang mit diesem Mechanismus wird der gefundene Benzoesäureester aus **2**, dem Benzylteil des Benzoinmethyläthers gebildet, während in sauerstofffreien Lösungen der gefundene Benzoesäureester aus **1**, dem Benzoylteil stammt.<sup>1</sup>

Nach dem aufgestellten Mechanismus verläuft die Bildung der Hauptprodukte **5** und **7** völlig unabhängig voneinander. Dies beruht auf der raschen Reaktion der Peroxiradikale **3** und **4** mit dem Methanol. Dies wird durch die Photolyse des 2',3',4',5',6'-D<sub>5</sub>-Benzoinmethyläthers in sauerstoffgesättigtem Methanol gestützt. Die deuterierte Phenylgruppe findet sich aus-

schließlich in den Endprodukten des Radikals **2** bzw. **4** wieder, so dass eine Disproportionierung oder Kombination zwischen den Radikalen in der Reaktionsfolge zur Perbenzoesäure (**5**) und den über die Radikale **2** und **4** verlaufenden Reaktionen zu **7** ausgeschlossen werden kann. Als Folge davon wird jedes gefundene Produkt nur von **1** oder **2** gebildet.

#### Bildung der Nebenprodukte

Benzaldehyddimethylacetal **10** und Benzaldehyd **11** haben ebenso wie der Benzoesäuremethylester **7** das Radikal **2** zum Vorläufer (s. Tabelle 3). Ihre Bildung liesse sich durch die unimolekulare homolytische Dissoziation der O-O-Bindung in **6** erklären, wie sie von Sharp und Patrick<sup>6</sup> formuliert worden ist.



Ein denkbarer Mechanismus für die Bildung von **10** wäre auch eine Methanolyse von **6** unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Benzaldehyd **11** könnte sich durch Abspaltung von  $\text{ROOH}$  aus **6** bilden.

Benzil und Benzol (s. Tabelle 1) werden vermutlich aus dem Benzoylradikal **1** gebildet. Benzil könnte sich, wie in sauerstofffreier Lösung,<sup>1</sup> durch Dimerisierung zweier Benzoylradikale **1** bilden. Da die Reaktion von **1** mit Sauerstoff jedoch diffusionskontrolliert verläuft, erscheint dieser Weg wenig wahrscheinlich. Auch die naheliegende Erklärung, dass Benzol und Kohlenmonoxid aus dem unimolekularen Zerfall von **1** in Konkurrenz zur Peroxiradikal-Bildung **2** gebildet werden, steht im Widerspruch zur Tatsache, dass im sauerstofffreien Methanol kein CO nachgewiesen werden konnte.

Da die Lebensdauer von **1** in sauerstofffreiem Methanol grösser ist als in sauerstoffgesättigtem Methanol, müssen auch Benzol und CO auf einem anderen Wege gebildet werden. Für die Bildung von Benzil, Benzol und CO steht noch ein anderer Weg offen. Wird, wie in sauerstofffreier Lösung,<sup>1</sup> zu einem kleinen Anteil von den beteiligten Radikalen ein  $\alpha$ -H-Atom des Benzoinmethyläthers abstrahiert, so können nach dem Zerfall des in Gegenwart von Sauerstoff gebildeten  $\alpha$ -Peroxiradikals oder  $\alpha$ -Hydroperoxids des Benzoinmethyläthers über Zwischenstufen die Produkte Benzil, Benzol und CO gebildet werden.

#### Produktbildung aus dem Zerfall des Hydroxymethylperoxy-Radikals

Nach dem im Schema 1 angegebenen Reaktionsmechanismus entstehen 2 Mole  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikale pro photolytisch gespaltenem Benzoinalkyläther. Wie aus pulsradiolytischen<sup>8,9</sup> und anderen Untersuchungen<sup>10</sup> bekannt ist, addieren die  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikale Sauerstoff in diffusionskontrollierten Reaktionen unter Bildung von Peroxiradikalen. In wässriger Lösung bilden diese Radikale nach Downes und Sutton<sup>11</sup> Ameisensäure, Formaldehyd und Wasserstoffperoxid. Wir finden in Methanol als Lösungsmittel die gleichen Produkte, allerdings noch zusätzlich Perameisensäure (s. Tabelle 1). Die lineare Bildung der Photolyseprodukte des Benzoinmethyläthers (s. Abb. 1) und der Oxidationsprodukte des Lösungsmittels Methanol (s. Abb. 2) in Abhängigkeit von der Belichtungszeit zeigt, dass die im Schema 1 aufgeführten Reaktionen der Peroxiradikale **3** und **4** die äquivalente Bildung der Reaktionsprodukte der Hydroxymethylperoxy-Radikale ohne sekundäre Photolyse von

Zwischenstufen nach sich ziehen. Damit kann auch die Ameisensäure nicht durch eine sekundäre Oxidation des primär gebildeten Formaldehyds entstehen. Bei einem pH-Wert von 2–3 ist das Verhältnis von gebildeter Ameisensäure zu Formaldehyd nach Downes und Sutton<sup>11</sup> 3:8:1 in Übereinstimmung mit dem gefundenen Verhältnis von 3:7:1 in unserem System, das schon nach kurzer Belichtungszeit durch die gebildete Perbenzoesäure sauer ist (Tabelle 1). Die Summe der  $\text{C}_1$ -Produkte aus dem Lösungsmittel Methanol mit 2:3 (Tabelle 1) stimmt im Rahmen der Fehlergrenze mit dem aus der Bilanz geforderten Wert von 2 überein. Der von Downes und Sutton<sup>11</sup> angenommene Mechanismus für die Bildung der Produkte aus dem Hydroxymethylperoxyradikal ist auf Kritik gestossen, da bei der entsprechenden Oxidation des Äthanolis gezeigt wurde, dass die Säure aus dem langlebigen und nachweisbaren Hydroxyhydroperoxid entsteht und nicht, wie die Autoren<sup>11</sup> annehmen, aus ihrem postulierten Tetroxid.

Da bis heute kein bewiesener Mechanismus für die Entstehung der intermediären Hydroxyhydroperoxide existiert, wird hier auf die weitere Diskussion der Bildung der Oxidationsprodukte des Methanols verzichtet.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

##### Substanzen

Die Synthese der in dieser Arbeit untersuchten Benzoinalkyläther und spezifisch deuterierten Benzoinmethyläther wurde in einer früheren Arbeit beschrieben.<sup>1</sup> Sämtliche Verbindungen und die Photolyseprodukte wurden mittels UV-, IR- und PMR-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie charakterisiert und identifiziert.—Perbenzoesäure, Schmp.  $40^\circ$ , wurde nach der Literatur<sup>12</sup> durch Reaktion von Benzoylchlorid mit 30%-igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  hergestellt und durch Sublimation gereinigt.—Benzaldehyddimethylacetal wurde durch HCl-katalysierte Reaktion von Benzaldehyd und Methanol gewonnen.<sup>13</sup> Das Produkt enthielt noch 20% Benzaldehyd, konnte aber durch das eindeutige Massenspektrum in der GC/MS-Kopplung abgetrennt und identifiziert werden. MS (70 eV):  $m/e = 152$  (3%,  $\text{M}^+$ ), 121 (100%,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOCH}_2$ ), 105 (20%,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ), 77 (44%,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).— $\alpha$ -D-Benzaldehyd wurde durch Reduktion von Benzil mit  $\text{LiAlD}_4$  und Spaltung des Dideuterobenzols mit Bleitetraacetat gewonnen<sup>14</sup> und infrarot- und massenspektroskopisch identifiziert.—Perdeuterobenzaldehyd wurde durch Oxidation von Dekadeuterobenzoin<sup>1</sup> zu Dekadeuterobenzil und anschließender Reduktion mit  $\text{LiAlD}_4$  und nachfolgender Spaltung des Perdeuterobenzols mit Bleitetraacetat gewonnen.<sup>14</sup> Penta-deuterobenzaldehyd wurde von der Fa. Merck bezogen.

##### Photolyse

Als Lichtquelle der Belichtungsapparatur diente eine Queck-

silberhöchstdrucklampe mit 500 W Nennleistung (HBO 500 W, Osram). Sie wurde mit stabilisiertem Gleichstrom bei 7·4 A und 67 V über ein Netzgerät der Fa. Heinzinger, Bruchsal, betrieben. Die Wellenlänge 366 nm wurde mit einem Interferenzfilter (PIL, Fa. Schott + Gen., Mainz) aus dem Emissionsspektrum der Lampe isoliert. Die durch Sauerstoffbegasung der 0·05 molaren Lösungen der Benzoinalkyläther (Totalabsorption) sauerstoffgesättigten Proben wurden bis zu einem Umsatz von 10% (s. Abb. 1), was einer Belichtungszeit in der gegebenen Anordnung von 1·7 h entspricht, belichtet und von Zeit zu Zeit die Proben für die Gaschromatographie entnommen.

#### Analytische Geräte

Die Identifizierung und quantitative Bestimmung der Photolyseprodukte erfolgte durch GC/MS-Kopplung mit einem VARIAN MAT CH 5-Massenspektrometer und einem VARIAN 1700-Gaschromatograph. Die Glassäule (2 mm i. D., Länge 2 m), die mit OV 1 (3%) auf Chromosorb W gefüllt ist, wurde mit 30 ml/min. Helium als Trägergas durchströmt. Der Durchbruch der einzelnen Fraktionen wurde durch Messen des Totalionenstroms ermittelt. Dabei wurden die Massenspektren der deuterierten Photolyseprodukte, wie deuterierte Benzoesäuremethylester, Benzaldehyd und Benzaldehyddimethylacetal durch Vergleich mit der analogen Fragmentierung der entsprechenden undeuterierten Verbindungen analysiert. Unabhängig von der GC/MS-Kopplung wurde die quantitative Bestimmung der Photolyseprodukte gaschromatographisch mit einem Varian, Typ 1860-1, auf Glassäulen (1/8" × 6') mit Stickstoff (30 ml/Min) als Trägergas vorgenommen. Das bei der Photolyse gebildete Kohlenmonoxid wurde nach der Methode von Kecki und Wincel<sup>15</sup> mit Helium als Trägergas in einem Fraktometer 116 E der Fa. Perkin-Elmer bestimmt.

#### Bestimmung der Oxidationsprodukte des Methanols

Gesamtperoxid: ein aliquoter Teil der belichteten methanolischen Lösung wird nach Zugabe von Eisessig und KJ unter Stickstoff mit Thiosulfat titriert.<sup>16</sup> Die photometrische Bestimmung nach Hochanadel<sup>17</sup> durch Messen des Absorptionsmaximums des  $I_3^-$ -Anions ( $\lambda$  max 353 nm,  $\epsilon = 2\cdot6 \times 10^4$  l/Mol × cm) führte zum gleichen Ergebnis. Wasserstoffperoxid wurde photometrisch nach Eisenberg<sup>18</sup> mit Titanylsulfat ( $\lambda$  max 410 nm,  $\epsilon = 720$  l/Mol × cm) durchgeführt. Parallelbestimmung durch Titration mit Cer-IV-Sulfat und Ferroindikator<sup>19,20</sup> lieferten nahezu die gleichen Werte. Formaldehyd: die im geschlossenen Gefäß belichtete methanolische Lösung wurde auf  $-80^\circ$  gekühlt, mit 5  $\mu$ l  $H_2SO_4$  angesäuert und in zwei hintereinander mit Methanol auf  $-80^\circ$  und mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlagen im Vakuum destilliert. Das gesamte Destillat wurde auf 50 ml mit Methanol aufgefüllt und das Formaldehyddimethylacetal nach einer modifizierten Methode von Bricker und Vail<sup>21</sup> mit Chromotropsäure bestimmt. Da die Literaturwerte für die molare Extinktion des roten Farbkomplexes voneinander abweichen, wurde diese von uns bei 570 nm zu  $1\cdot60 \times 10^4$  l/Mol × cm bestimmt.

#### Säuren und Persäuren

Durch Titration der in Gegenwart von Sauerstoff belichteten methanolischen Lösungen von Benzoinmethyläther mit Phenolphthalein als Indikator wurden insgesamt 2·8 Säureäquivalente/l pro Mol umgesetzte Benzoinmethyläther gefunden.

Mittels Gaschromatographie wurden 0·94 Mol Benzoesäure und 1·8 Mol Ameisensäure als Ameisensäuremethylester pro Mol umgesetzte Benzoinalkyläther bestimmt, so dass die Summe der Benzoesäure- und Ameisensäureäquivalente gut mit dem Titrationsergebnis übereinstimmt. Die potentiometrische Titration der in Anwesenheit von Sauerstoff belichteten methanolischen Lösungen mittels einer Glaselektrode (Ingold, pH 0–12) liefert eine Titrationskurve mit zwei verschiedenen pK-Werten. Das

Vorliegen von Persäuren wird dadurch bestätigt, dass durch Zugabe des spezifischen Reduktionsmittels Diphenylsulfid<sup>19</sup> zur belichteten Lösung der Peroxidgehalt um etwas mehr als die Hälfte zurückgeht und die Titrationskurve nur noch eine Stufe bei gleichem Gesamtbasenverbrauch aufweist. Der pK-Wert der ersten Titrationsstufe stimmt gut mit dem in Methanol bestimmten pK-Wert der Ameisensäure (pK = 5·7) überein. Der pK-Wert der zweiten Titrationsstufe beträgt 8·5. Beim Vorliegen der Perbenzoesäure sollte sie jedoch 9·6 sein. Da die Titration einer Testmischung aller nachgewiesenen Belichtungsprodukte aus Tabelle 1 ebenfalls einen pK-Wert von 8·5 für die zweite Titrationsstufe ergab, wird die Titration von Perbenzoesäure im Photolysegemisch wesentlich durch die Anwesenheit anderer Produkte gestört. Wegen der relativ grossen Stabilität der Perbenzoesäure in sauerstoffgesättigtem Methanol bei Raumtemperatur<sup>22</sup> nehmen wir an, dass in der frisch belichteten Lösung die photolytisch gebildete Perbenzoesäure praktisch unzerstört vorliegt. Die Titration der belichteten Lösung in Zeitabständen nach der Belichtung (bis zu einer Woche) zeigt, dass die Perbenzoesäure in methanolischer Lösung nur langsam unter Bildung von Benzoesäure und Formaldehyd zerfällt.<sup>22</sup> Danach werden die Perbenzoesäureäquivalente gaschromatographisch durch Bestimmung der entstehenden Benzoesäure quantitativ erfasst. Die Ameisensäureäquivalente ergeben sich dann durch den Verbrauch an Base bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve. Durch Differenzbildung werden danach die Perameisensäureäquivalente errechnet (s. Tabelle 1): Gesamtsäure – Perbenzoesäure – Ameisensäure = Perameisensäure.

*Danksagung*—Wir danken Herrn Dr. L. Stieglitz vom Institut für Heisse Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe für die Aufnahme der Massenspektren.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>S. Adam, H. Güsten, S. Steenken und D. Schulte-Frohlinde, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck
- <sup>2</sup>T. O. Meiggs, L. J. Grossweiner und S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7986 (1972)
- <sup>3</sup>K. U. Ingold, *Accounts Chem. Res.* **2**, 1 (1969)
- <sup>4</sup>J. A. Howard und S. Korcek, *Can. J. Chem.* **48**, 2165 (1970); H. Schultze und D. Schulte-Frohlinde, unveröffentlicht
- <sup>5</sup>J. Renard und S. Fliszar, *Can. J. Chem.* **47**, 3333 (1969)
- <sup>6</sup>D. B. Sharp und T. M. Patrick, Jr., *J. Org. Chem.* **26**, 1389 (1961)
- <sup>7</sup>H. Schultze und D. Schulte-Frohlinde, in Vorbereitung
- <sup>8</sup>G. Czapski und L. M. Dorfman, *J. Phys. Chem.* **68**, 1169 (1964)
- <sup>9</sup>K. Stockhausen, A. Fojtik und A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **74**, 34 (1970)
- <sup>10</sup>G. E. Adams, G. S. Naughton und B. D. Michael, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 902 (1968)
- <sup>11</sup>M. T. Downes und H. C. Sutton, *J. C. S. Faraday I*, 263 (1973)
- <sup>12</sup>A. Kergomard und J. Philibert-Bigou, *Bull. Soc. Chim. France* **334** (1958)
- <sup>13</sup>H. Adkins und B. H. Nissen, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 2749 (1922)
- <sup>14</sup>K. B. Wiberg, *Ibid.* **76**, 5371 (1954)
- <sup>15</sup>Z. Kecki und H. Wincel, *Z. Anal. Chem.* **199**, 54 (1964)
- <sup>16</sup>R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.* **565**, 7 (1949)
- <sup>17</sup>C. J. Hochanadel, W. Schnorrenberg und J. Becke, *J. Phys. Chem.* **56**, 585 (1952)
- <sup>18</sup>G. Eisenberg, *Ind. Engng. Chem.* **15**, 327 (1943)
- <sup>19</sup>L. Horner und E. Jürgens, *Angew. Chem.* **70**, 266 (1958)
- <sup>20</sup>F. P. Greenspan und D. G. MacKellar, *Anal. Chem.* **20**, 1061 (1948)
- <sup>21</sup>C. E. Bricker und W. A. Vail, *Ibid.* **22**, 720 (1950)
- <sup>22</sup>K. Tokumaru, O. Simamura und M. Fukuyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1673 (1962)