

Lichtreaktionen mit Carbonsäurederivaten*, 6. Mitt.¹:

Über die Isolierung von Aroyl-Radikalen nach Photolyse von Aroylbromiden und Benzaldehyd in der Gasphase

Von

U. Schmidt, K. Kabitzke und K. Markau

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. und dem Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. April 1966)

Bei der Photolyse von Benzoylbromid im Gaszustand wurde das orange-rote Benzoyl-Radikal ausgefroren, das bei 70° K beständig ist. Methoxylgruppe und Chloratom in p-Stellung wirken nicht stabilisierend. Farbe, ESR-Spektrum und Thermostabilität sind identisch mit denen des Benzoyl-Radikals aus der Bestrahlung des Benzaldehyds. Nach der Rekombination des Benzoyl-Radikals wurden Benzil und Benzophenon identifiziert.

In the photolysis of gaseous benzoyl bromide, the orange-red benzoyl radical, which is stable at 70° Kelvin, was frozen out. Stability is not enhanced by a methoxyl group or chlorine atom in the para position. Color, ESR spectra and thermal stability were identical with that of the benzoyl radical from the photolysis of benzaldehyde. Benzil and benzophenone were identified after recombination of the benzoyl radical.

Der Begriff des „Benzoyl-Radikals“ spielte eine wichtige Rolle bei der Entstehung der älteren Radikaltheorie.

Die Valenztheorie war noch ungeboren, und man verstand unter einem Radikal lediglich eine Atomgruppierung, die über eine Reihe chemischer Umsetzungen erhalten blieb. Die klassische Untersuchung *Liebigs* und *Wöh-*

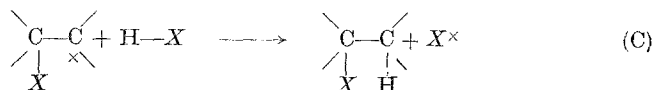
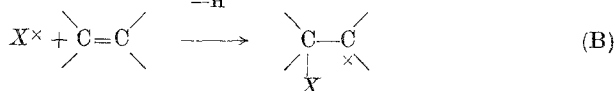
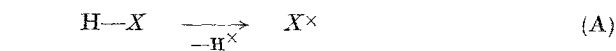
* Herrn Prof. Dr. *Arthur Lüttringhaus* in Verehrung und Freundschaft zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ 5. Mitt.: *U. Schmidt, K. H. Kabitzke, J. Boie und Ch. Osterroht*, Chem. Ber. **98**, 3819 (1965).

lers² über das Bittermandelöl, in der sie zeigten, wie das „Benzoyl-Radikal“ über eine Reihe von Umwandlungen in Benzoylchlorid, Benzoylbromid, Benzamid und Benzoesäure als geschlossene Atomgruppe erhalten blieb, beschrieb im Sinne unserer heutigen Anschauungen die Reaktionen des Benzoyl-Kations.

Den ersten sicheren Hinweis auf die Bildung freier Acyl-Radikale gaben die Untersuchungen *Kharaschs* über die radikalisch induzierte Addition von Aldehyden an Olefine zu Ketonen^{3, 4, 5}, die als Radikalkettenreaktion gedeutet wurde und damit als Analogon zahlreicher Additionen von Wasserstoffverbindungen^{5, 6} (Bromwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Mercaptanen, Phosphinen, Silanen und Halogenkohlenwasserstoffen) erschien.

Alle diese Reaktionen beginnen mit der Ablösung eines Wasserstoff-Radikals aus dem Addenden (A), worauf sich das Addend-Radikal (Brom-, Hydrogenschwefel-, Phosphor-, Silicium- bzw. Kohlenstoff-Radikal) an das Olefin addiert und sich ein neues Kohlenstoff-Radikal bildet (B), das einem weiteren Molekül Addend ein Wasserstoff-Radikal entzieht (C) und damit ein neues Radikal bildet, mit dem ein weiterer Additionsschritt (B) einsetzt. Nur unter der Voraussetzung, daß die Dissoziationsenergie der im letzten Reaktionsschritt gebildeten C~H-Bindung (XC—C~H)* größer oder zumindest nicht wesentlich kleiner als die der zu lösenden Bindung im Addend (X~H) ist, kann die Reaktion als Kettenreaktion ablaufen.



Da Aldehyde kein 1:1-Addukt mit Styrol ergeben³, muß man annehmen, daß die Dissoziationsenergie der Aldehyd-Wasserstoff-Bindung größer ist als die der Benzyl-Wasserstoff-Bindung im Styrol—Aldehyd-Addukt (PhCHCH₂COPh) von ca. 77 kcal/Mol. Andererseits kennt man Ketten-

}
H

* Radikalisch zu spaltende Bindungen sind durch ~ symbolisiert.

² J. Liebig und F. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. **3**, 249 (1832).

³ M. S. Kharasch, W. H. Urry und B. M. Kuderna, J. org. Chem. **14**, 248 (1949).

⁴ Zusammenfassung: Ch. Walling, Free Radicals in Solution, S. 273 ff., New York 1957.

⁵ Zusammenfassung: Ch. Walling und E. S. Huyser in: Org. Reactions **13**, S. 91 ff., New York 1963.

⁶ Zusammenfassung: F. W. Stacey und J. F. Harris, Jr. in: Org. Reactions **13**, S. 150 ff., New York 1963.

reaktionen, bei denen Trichlormethyl-Radikale aus Aldehyden Acyl-Radikale bilden⁷, so daß sich damit auch die Dissoziationsenergie der Aldehyd-Wasserstoff-Bindung nach oben abgrenzen läßt: sie wird nicht größer sein als die der oft und genau bestimmten Trichlormethyl-Wasserstoff-Bindung (89—90 kcal/Mol).

Derartige energetische Überlegungen gelten aber nur hinsichtlich des Vergleichs ähnlicher Bindungen. Sowie polare Faktoren bei Radikalreaktionen eine Rolle spielen (wie z. B. bei Umsetzungen der stark elektrophilen Thiyl-Radikale), läßt sich der Reaktionsverlauf nicht mehr so einfach energetisch deuten: So bilden z. B. Mercaptane mit Styrol ohne weiteres in einer radikalischen Ketten-Additionsreaktion 1:1-Addukte in guter Ausbeute, obgleich die Dissoziationsenergie der zu lösenden S—H-Bindung (88 kcal/Mol) viel größer ist als die Energie der Benzyl-Wasserstoffbindung (77 kcal), die geknüpft wird. Aus der Tatsache, daß Thiyl-Radikale den Aldehydwasserstoff radikalisch ablösen⁸, läßt sich deshalb *nicht* ohne weiteres schließen, daß die Dissoziationsenergie der RS~H-Bindung größer ist als die der RC(O)~H-Bindung.

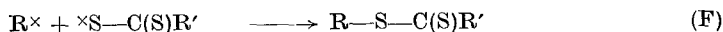
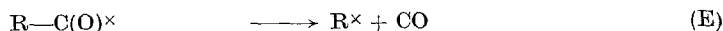
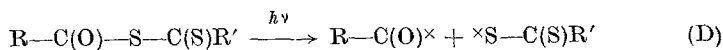
Bildung der Acyl-Radikale

Acyl-Radikale werden im allgemeinen gebildet durch:

1) *Wasserstoffentzug aus Aldehyden mittels reaktionsfähiger Radikale* (Alkyl-Radikale, Acyloxy-Radikale): die (resonanzstabilisierten) substituierten Cyanmethyl-Radikale und Carbalkoxymethyl-Radikale sind weniger geeignet, da die Energie der ROOC·CR₂~H-Bindung nicht sehr viel größer ist als die der RCO~H-Bindung.

2) *Photolyse von Aldehyden*: Die Initiierung radikalischer Kettenreaktionen von Aldehyden durch Bestrahlung ist beschrieben⁹, aber der chemischen Zündung durch Peroxyde unterlegen, da die Aldehyde im Bereich von ca. 280—290 mμ absorbieren, wo keine leistungsfähigen Strahlungsquellen zur Verfügung stehen. Beim Anstoß der Aldehyd—Olefin-Addition zu Ketonen durch Bestrahlung ist außerdem zu berücksichtigen, daß C=O-Gruppen sich an die C=C-Bindung auch zu Oxetanen addieren können¹⁰.

3. *Photolyse von Acyl-xanthogenaten*¹¹, die zur Spaltung in Acyl-Radikale und Xanthogenat-Radikale führt (D). Bei der Bestrahlung in der Hitze decarbonylieren die Acyl-Radikale zu Alkyl-Radikalen (E), die mit den Xanthogenat-Radikalen kombinieren (F):



⁷ S. Winstein und F. H. Seubold, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2916 (1947).

⁸ E. F. P. Harris und W. A. Waters, Nature [London] **170**, 212 (1952); K. E. J. Barret und W. A. Waters, Discuss. Faraday Soc. **14**, 221 (1953).

⁹ E. F. P. Harris und W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] **1952**, 3108.

¹⁰ E. Paternò und G. Chieffi, Gazz. chim. ital. **39**, 341 (1909); G. Büchi, C. G. Inman und E. S. Lipinsky, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4327 (1954).

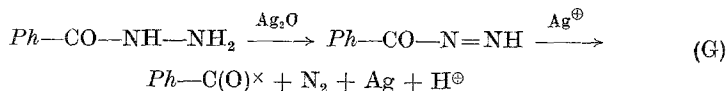
¹¹ D. H. R. Barton, M. V. George und M. Tomeda, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1967.

Der in der Chemie der Acyl-Radikale ungewöhnlich glatte und eindeutige Verlauf dieser Reaktion ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die absorbierte Energie nur wenig über der zur Spaltung der $RC(O) \sim S$ -Bindung erforderlichen liegt (die Reaktion gelingt in Glasgefäßen, also mit Licht $> 300 m\mu$) und die entstehenden Acyl-Radikale hier keine „im photochemischen Sinne heißen“ Radikale sind. Außerdem sind Xanthogenat-Radikale ausgezeichnete Radikalfänger, die mit den Acyl-Radikalen reversibel sehr schnell kombinieren, wie mit den durch Decarboxylierung gebildeten Alkyl-Radikalen sich sehr schnell vereinigen und damit Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel (Dehydrierung des Dioxans) ausschließen.

4. *Photolyse von Acylhalogeniden*^{12, 13, 14}. Durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge $254 m\mu$ in dem $n - \pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe werden Acylchloride, Acylbromide und Benzoylbromide in Acyl- (bzw. Benzoyl-) Radikale und Halogen-Radikale gespalten; Aroylchloride zeigen bei $254 m\mu$ ein Absorptionsminimum und werden nicht gespalten.

5. *Photolyse von Azobenzoylen*. Die thermische Zersetzung von Azobenzoylen soll nicht über die Bildung freier Acyl-Radikale verlaufen^{15, 16}, da die Acrylnitril-Polymerisation nicht angestoßen wird. Dagegen scheint die photochemische Zersetzung über freie Benzoyl-Radikale zu führen^{15, 16}. Die mitunter reichlich gebildeten Benzile (40% p,p'-Dichlor-benzil¹⁵) deuten auf Käfigeffekte hin.

6. *Oxydation von Benzhydrazid mit Silberoxid*¹⁶. Alle Reaktionsprodukte dieser Reaktion (G) lassen sich aus der Addition des Benzoyl-Radikals an die $N=N$ -Bindung des Benzoyldiimids, aus der Oxydation zum Benzoyloxy-Radikal und aus Dehydrierungsreaktionen des Benzoyl-Radikals erklären.



Reaktionen der Acyl-Radikale

Als charakteristische Reaktionen der Acyl-Radikale sind zusammenfassend zu nennen:

7. *Addition an die C=C-Doppelbindung*: Radikalisch induzierte Addition von Aldehyden an Olefine zu Ketonen^{3, 4, 5}.

8. *Addition an die N=N-Doppelbindung*: Radikalisch induzierte Addition von Benzaldehyd an Azobenzol¹⁷, Azobenzoyl^{18, 19} und Azoisobutyronitril¹⁷

¹² U. Schmidt, K. H. Kabitzke und K. Markau, *Angew. Chem.* **77**, 378 (1965).

¹³ U. Schmidt, *Angew. Chem.* **77**, 169 (1965).

¹⁴ U. Schmidt, *Angew. Chem.* **77**, 216 (1965).

¹⁵ L. Horner und W. Naumann, *Ann. Chem.* **587**, 93 (1954).

¹⁶ D. Mackay, U. F. Marx und W. A. Waters, *J. Chem. Soc. [London]* **1964**, 4793.

¹⁷ M. S. Kharasch, M. Zimmermann, W. Zimmt und W. Nudenberg, *J. org. Chem.* **18**, 1045 (1953).

¹⁸ R. Stollé und K. Leffler, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **57**, 1061 (1924); *J. prakt. Chem.* [2] **111**, 167 (1925); **123**, 74 (1929).

¹⁹ L. Horner und W. Naumann, *Ann. Chem.* **587**, 81 (1954).

zu Benzoylhydrazin-Derivaten und Benzamiden. Addition von Benzaldehyd an Azodicarbonsäureester²⁰. Bildung von Di- und Tribenzoyl-hydrazinen bei der thermischen Zersetzung^{21, 22, 23} von Azobenzoylen unter Bedingungen eines radikalischen Zerfalls¹⁹. Die Addition von Benzoyl an die N=N-Doppelbindung erfolgt schneller¹⁷ als die

9. *Addition von Benzoyl an die C=O-Doppelbindung*: Addition von Benzoyl an Benzaldehyd zum Benzoyloxybenzyl-Radikal, das zum Dibenzoxyloxy-diphenyl-äthan dimerisiert²⁴ oder mit Dimethyleyanmethyl-Radikalen kombinieren kann¹⁷ und auch zur Pyridinsubstitution (unter primärer Addition?) befähigt ist²⁵.

10. *Decarbonylierung der Acyl-Radikale zu Alkyl-Radikalen und CO*: Wird das decarbonylierende Acyl-Radikal aus einem Aldehyd gebildet, so tritt eine Kettenreaktion ein, da das entstandene Alkyl-Radikal durch Wasserstoffentzug aus dem Aldehyd ein neues Acyl-Radikal bildet und dabei in ein Alkan übergeht^{7, 26, 27, 28}. Die CO-Abspaltung tritt besonders leicht auf, wenn sich ein resonanzstabilisiertes Alkyl-Radikal bilden kann, also bei α -substituierten Acyl-Radikalen und Phenacetyl-Radikalen. Sie benötigt bei unverzweigten Acyl-Radikalen eine größere Aktivierungsenergie und tritt erst bei höherer Temperatur auf. Benzoyl-Radikale spalten nicht^{3, 8} oder nur unter sehr forcierten Bedingungen²⁴ CO ab. Diese Decarbonylierungsreaktion ist reversibel (Copolymerisation von Äthylen und Kohlenoxid²⁹).

11. *Kombination der Acyl-Radikale zu α -Diketonen*: Bei den Reaktionen 7, 8, 9 und 13 wird stets das entsprechende Diketon in untergeordneter Menge gefunden und die Rekombination als Deutung für den Kettenabbruch angeführt. Trotzdem neigen im allgemeinen die reaktionsfähigen Acyl-Radikale nur wenig zur Dimerisierung. Ob sich die *Hansley—Prelog—Stoll*sche Acyloinsynthese³⁰ tatsächlich über freie dimerisierende Acyl-Radikale abspielt, soll dahin gestellt sein. — Beträchtliche Mengen p,p'-Dichlorbenzils werden bei der Photolyse des Azo-p-chlorbenzoyls gebildet¹⁵. Möglicherweise spielen hier Zerfallsreaktionen der Azoverbindung im Lösungsmittelkäfig eine Rolle, bei der gar keine freien p-Chlorbenzoyl-Radikale gebildet werden (vgl. z. B. Käfigeffekte bei Zerfall des Azo-iso-butyronitrils³¹). — Auch bei der Photolyse des Adipinsäure-dixanthogenats tritt in guter Ausbeute unter Ringschluß Diketon-

²⁰ K. Alder und Th. Noble, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 54 (1943).

²¹ R. Stollé, J. prakt. Chem. [2] **123**, 82 (1929).

²² R. Stollé, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 279 (1912).

²³ H. Wieland, H. v. Hove und K. Börner, Ann. Chem. **446**, 48 (1925).

²⁴ F. F. Rust, F. H. Seubold und W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3258 (1943).

²⁵ M. S. Kharasch, D. Schwartz, M. Zimmermann und W. Nudenberg, J. org. Chem. **18**, 1051 (1953).

²⁶ J. B. Conant, C. N. Webb und W. C. Mendrum, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1246 (1929).

²⁷ Decarbonylierung in der Gasphase, Zusammenfassung: E. W. R. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, S. 205 ff., Reinhold, New York 1954.

²⁸ Zusammenfassung: l. c.³, S. 277 ff.

²⁹ Zusammenfassung: l. c.³, S. 280 ff.

³⁰ Zusammenfassung: S. M. McElvain in Org. Synth., Coll. Vol. 4, S. 256 ff., London 1948.

³¹ l. c.³, S. 77 ff.

Bildung ein¹¹. Hier sind wohl ausschließlich sterische Faktoren maßgebend für die Kombination, die nur intramolekular, aber nicht intermolekular bei der Belichtung monofunktioneller Fettsäurexanthogenate abläuft.

12. *Dehydrierungsreaktionen der aus Acylbromiden photolytisch gebildeten Acyl-Radikale*¹³. Die Belichtung von Acylbromiden in Wasserstoffdonatoren, wie Äthern und Cumol, führt zu Aldehyden unter Dehydrierung des Lösungsmittels (Bildung von Dicumyl). Die Ausbeuten an aliphatischen Aldehyden sind schlecht, in der aromatischen Reihe dagegen hervorragend (Benzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, Anisaldehyd, p-Phenylbenzaldehyd in Ausbeuten von 90—95%). Da bei der Bildung von Benzoyl-Radikalen durch Silberoxid-Oxydation von Benzhydrazid nach *Waters*¹⁶ und bei der Photolyse von Azobenzoylen^{15, 16} nur untergeordnete Mengen oder Spuren des Aldehyds entstehen, muß man annehmen, daß bei der Photolyse von Benzoylbromiden (infolge der kleinen Dissoziationsenergie $\text{PhCO} \sim \text{Br} = 57 \text{ kcal/Mol}$) durch Einstrahlung der energiereichen (111 kcal) Strahlung von 254 m μ äußerst reaktionsfähige, „heiße“ Benzoyl-Radikale gebildet werden, die fähig sind, leicht dehydrierbare Wasserstoffatome (aus $\text{C} \sim \text{H}$ -Bindungen mit einer Dissoziationsenergie kleiner als ca. 85 kcal/Mol) zu abstrahieren.

13. *Substitutionsreaktionen photochemisch aus Acylchloriden erzeugter Acyl-Radikale*¹⁴. Infolge der großen Dissoziationsenergie der $\text{H} \sim \text{Cl}$ -Bindung von 103 kcal/Mol sind Chloratome wesentlich stärkere Wasserstoffacceptoren als Acyl-Radikale. Die bei der Photolyse von Acylchloriden gebildeten Chloratome dehydrieren deshalb das Substrat, und die Acyl-Radikale substituieren die Wasserstoffatome. In Übereinstimmung mit diesen einfachen energetischen Überlegungen vermögen Acyl-Radikale (entstanden bei der Belichtung von Säurechloriden) $\text{C} \sim \text{H}$ -Bindungen zu spalten, deren Dissoziationsenergien wenige kcal kleiner als die der neugebildeten $\text{H} \sim \text{Cl}$ -Bindung sind. Bei der Bestrahlung eines Kohlenwasserstoff—Acylchlorid-Gemisches (Dissoziationsenergie $\text{C}_2\text{H}_5 \sim \text{H} = 98 \text{ kcal}$) werden infolgedessen Ketone gebildet.

Isolierung und Rekombination der Benzoyl-Radikale

Aus der Dissoziationsenergie der $\text{Phenyl} \sim \text{C}(\text{O}) \sim \text{H}$ -Bindung von ca. 85 kcal/Mol ergibt sich im Hinblick auf die Stabilität und Reaktionsfähigkeit der Benzoyl-Radikale eine Mittelstellung zwischen den resonanzstabilisierten Radikalen vom Typ des Benzyls und den energiereichen Alkyl-Radikalen. Da die Photolyse von Säurehalogeniden in Lösung zur Spaltung der $\text{Acyl} \sim \text{Halogen}$ -Bindung führt^{13, 14}, wurde die Bestrahlung des Benzoylbromids in der Gasphase untersucht in der Hoffnung, die gebildeten Benzoyl-Radikale durch Ausfrieren abfangen zu können. Schon kurze Zeit nach der Bestrahlung verdampften Benzoylbromids mit einer Hg-Hochdrucklampe³² in einer Apparatur, die unlängst genau beschrie-

³² Die Photolyse des Benzoylbromids im Gaszustand zu Benzoyl-Radikal gelang auch durch Bestrahlen mit einer Hg-Niederdrucklampe. In der von uns benutzten Versuchsanordnung, bei der auf einer kurzen Strecke intensiv bestrahlt werden muß, ist die Hochdrucklampe jedoch vorzuziehen.

ben wurde³³, schlug sich das Benzoyl-Radikal auf dem hinter der Bestrahlungszone liegenden kalten Finger (70° K) in Gestalt eines orangefarbenen Belags nieder³⁴.

Die Messung der Elektronenspinresonanz bei 70° K ergab eine kräftige, nicht sehr spezifische Bande mit nahezu isotropem g -Faktor (g Mittel-durchgang = 2,007) in einer Breite von ca. 15 Gauß (Spitze — Spitze) (vgl. Abb. 1); Farbe und ESR-Signal des Radikals verlöschen gleichzeitig beim Auftauen. Beim langsamen Erwärmen (Füllen des kalten Fingers mit flüssigem Äthylen) verblaßt der Farbfleck und ist bei 120° K ver-

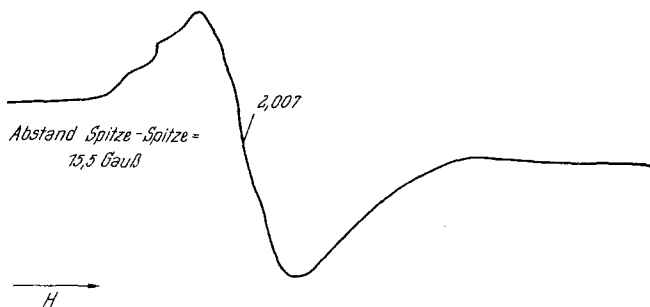


Abb. 1. ESR-Spektrum (1. Ableitung) des Benzoyl-Radikals

schwanden. Das Benzoyl-Radikal ist demnach thermolabiler als die von uns früher untersuchten Phenylschwefel.³⁵ und Diphenylphosphor-Radikale³⁶.

Auch die Acyl~Wasserstoff-Bindung kann durch Bestrahlung gelöst werden³. Wir untersuchten deshalb die Gasphasenphotolyse des Benzaldehyds und fingen auch hierbei das Benzoyl-Radikal ab. Da die Dissoziationsenergie der Benzoyl~Wasserstoff-Bindung (ca. 85 kcal/Mol) wesentlich größer ist als die der Benzoyl~Brom-Bindung (57 kcal/Mol), verläuft die Photolyse des Benzaldehyds wesentlich langsamer als die des

³³ U. Schmidt, K. H. Kabitzke, K. Markau und W. P. Neumann, Chem. Ber. **98**, 3827 (1965).

³⁴ Die gleichzeitig gebildeten Brom-Radikale wurden im ESR-Spektrum nicht entdeckt. Eine ähnliche Beobachtung beschrieben unlängst S. Aditya und J. E. Willard [J. Amer. Chem. Soc. **88**, 229 (1966)], welche die Photolyse eines Jodwasserstoff-Kohlenwasserstoff-Gels bei 70° K untersuchten und nur Alkyl-Radikale (aus Kohlenwasserstoff und H-Atomen entstanden), und keine Jod-Radikale, registrierten. Bromdampf, photolysiert und bei 70° K kondensiert, ergab nur einen schwach gelben Belag ohne Signal bei der ESR-Untersuchung.

³⁵ Zusammenfassung: U. Schmidt, Angew. Chem. **76**, 629 (1964).

³⁶ U. Schmidt, F. Geiger, A. Müller und K. Markau, Angew. Chem. **75**, 640 (1963); U. Schmidt, K. H. Kabitzke und K. Markau, Chem. Ber. (1966), im Druck.

Benzoylbromids und führt erst nach mehrstündiger Bestrahlung von Benzaldehyd-Gas zu einem sichtbaren Belag auf dem kalten Finger, dessen Thermostabilität, Farbe und ESR-Spektrum mit denen des Benzoyl-Radikals aus Benzoylbromid identisch sind. Sie unterscheiden sich lediglich geringfügig dadurch, daß im ESR-Spektrum des Benzoyl-Radikals aus Benzaldehyd ein zusätzliches Signal auf der Hochfrequenzseite hinzukommt, dessen Minimum der Ableitung bei ca. 1,995 Gauß liegt und bei dem es sich offenbar um das Spektrum eines Zersetzungsproduktes handelt;

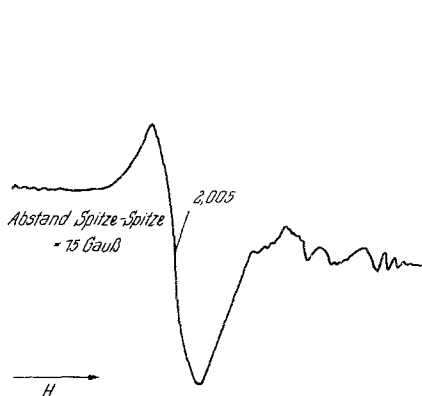


Abb. 2.

Abb. 2. ESR-Spektrum (1. Ableitung) des p-Anisoyl-Radikals

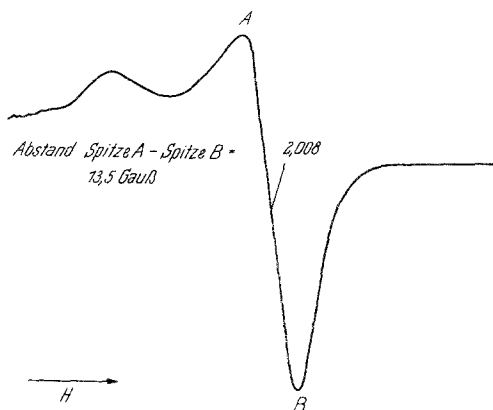


Abb. 3.

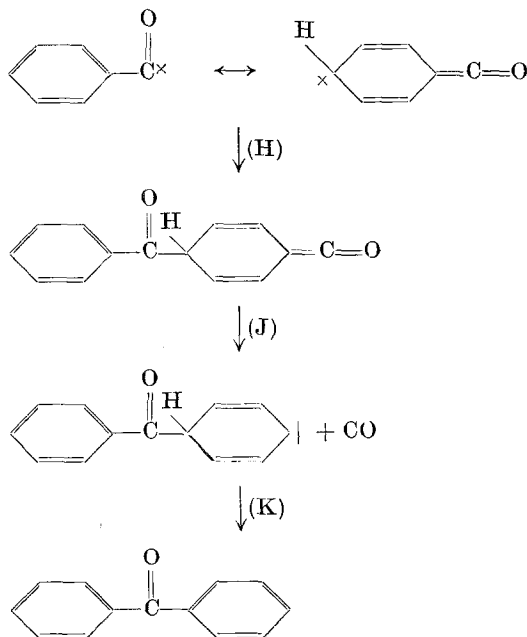
Abb. 3. ESR-Spektrum (1. Ableitung) des p-Chlorbenzoyl-Radikals

dessen höhere Konzentration hier im Spektrum des Benzoyl-Radikals aus Benzaldehyd ist aus der notwendigen wesentlich längeren Bestrahlungsdauer bei der Photolyse zu erklären.

Bei der Bestrahlung von p-Chlorbenzoylbromid und Anisoylbromid im Gaszustand wurden das orange-braune p-Chlorbenzoyl-Radikal und das gelb-grüne Anisoyl-Radikal abgefangen. Die ESR-Spektren (Abb. 2 und 3) sind ganz ähnlich dem des Benzoyl-Radikals. Auch bei Auftauversuchen zur Charakterisierung der thermischen Stabilität ließen sich keine Unterschiede zum unsubstituierten Radikal erkennen. Elektronendonatoren in p-Stellung erhöhen bei den Aroyl-Radikalen die Beständigkeit also nicht. Erwartet hatten wir eine geringfügige Stabilisierung durch den p-Chlor-Substituenten, denn die thermische Zersetzung und Photolyse des Azo-p-chlorbenzoyls verläuft leichter und liefert mehr p,p'-Dichlorbenzil als der analoge Zerfall des Azo-benzoyls, — und letzteres zersetzt sich wesentlich leichter als Azo-p-anisoyl¹⁵.

Die Rekombination des Benzoyl-Radikals haben wir am Photolyseprodukt des Benzaldehyds untersucht. Zehn sechsstündige Photolyse-

versuche lieferten genügend Material, um Benzil und Benzophenon dünn-schichtchromatographisch zu identifizieren. Im Gemisch der Dinitrophenylhydrazone des Rekombinationsproduktes wurden gleichfalls durch Dünnschichtchromatographie das Osazon des Benzils und das Hydrazon des Benzophenons nachgewiesen. Die Entstehung des Benzils ist einleuchtend, denn α -Diketone werden — wenn auch oft nur in geringer Menge — bei allen Bildungen von Acyl-Radikalen gefunden. Schwieriger ist dagegen das Auftreten des Benzophenons³⁷ zu erklären. Die einfachste Deutung einer Kombination von Benzoyl-Radikalen und Phenyl-Radikalen — aus der Decarbonylierung von Benzoyl-Radikalen — überzeugt nicht, denn Aroyl-Radikale decarbonylieren schwer (die Resonanzenergie des Benzoyl-Radikals ist wesentlich größer als die des Phenyl-Radikals) und nur unter sehr forcierten Bedingungen. Wir diskutieren eine Kombination des Benzoyl-Radikals mit dem mesomeren „Ketenradikal“ zum Keten (H) und aus diesem die CO-Abspaltung zu einem Methylen (J); letzteres sollte sich leicht durch Umlagerung zum Benzophenon stabilisieren können (K).



Wir danken herzlich der E. Merck AG., der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

³⁷ Auch bei der Photolyse des Azo-benzoyls wurden Spuren Benzophenon nachgewiesen¹⁵.

Experimenteller Teil

Die Spektren wurden mit einem Varian-V-4500 X-Blend-Spektrometer mit 100 kHz Modulationsfrequenz und TEO 12-Hohlraum aufgenommen.

Photolyse der Aroylbromide und des Benzaldehyds

Zur Photolyse der Aroylbromide und des Benzaldehyds diente die l. c.³³ abgebildete Apparatur. Die Badtemp. betrug bei Benzoylbromid — 20°, bei Benzaldehyd — 50°, bei p-Methoxybenzoylbromid 10 bis 12° und bei p-Chlorbenzoylbromid — 10°. Zur Abschätzung der Temperaturstabilität und zur Untersuchung der Rekombinationsprodukte wurden die Radikale an einem kalten Finger kondensiert, der mit flüssigem N₂ gefüllt war. — Zur ESR-Messung bei 70° K wurde die Probe an einer von flüssigem N₂ durchflossenen Kapillare aus Duran 50 kondensiert, die Kapillare unter flüssigem N₂ abgebrochen und in einen speziellen Meß-Dewar eingebracht. Duran 50 enthält praktisch keine störenden paramagnetischen Ionen; jedoch wurde in allen Fällen nach Verlöschen des Radikalsignals das ESR-Spektrum der verwendeten Kapillare gemessen.

Zur Bestimmung der Temperaturstabilität wurde das Benzoyl-Radikal aus Benzoylbromid an einem kalten Finger kondensiert (70° K), der anschließend mit tiefgeköhltem Äthylen gefüllt wurde. Beim langsamen Erwärmen wird der Farbfleck schwächer und ist bei 125° K verschwunden.

Rekombination des Benzoyl-Radikals aus Benzaldehyd

Das rote Radikal aus der Photolyse des Benzaldehyds wurde an einem Kühlfinger von 70° K kondensiert. Nach 6stdg. Versuchsdauer erwärmte man das Kondensat im Vak. langsam auf 0° und sammelte den flüssigen, in der Hauptsache aus Benzaldehyd bestehenden Belag des Fingers. Das Kondensat von zehn derartigen Versuchen wurde gesammelt, der Benzaldehyd abdestilliert und der Rückstand über Nacht zur völligen Oxydation des Benzaldehyds auf einem Uhrglas offen stehen gelassen. Anschließend wurde in Äther aufgenommen und die Benzoesäure mit KHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. In der Lösung wurden dünnschichtchromatographisch an Kieselgel bei Verwendung mehrerer verschiedener Benzol—CHCl₃-Mischungen Benzil und Benzophenon durch ihre Wanderungsgeschwindigkeiten identifiziert. — Die Ätherlösung wurde eingedampft und mit schwefelsaurer alkohol. Dinitrophenylhydrazin-Lösung ein Dinitrophenylhydrazon-Gemisch gewonnen, in dem dünnschichtchromatographisch an Kieselgel Benzil-bis-dinitrophenylhydrazon und Benzophenon-dinitrophenylhydrazon durch ihre Wanderungsgeschwindigkeiten identifiziert wurden.