

PHOTOCHEMISCHE  $\alpha$ -SPALTUNG VON KETONEN IN LÖSUNG, IV <sup>1)</sup>

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)

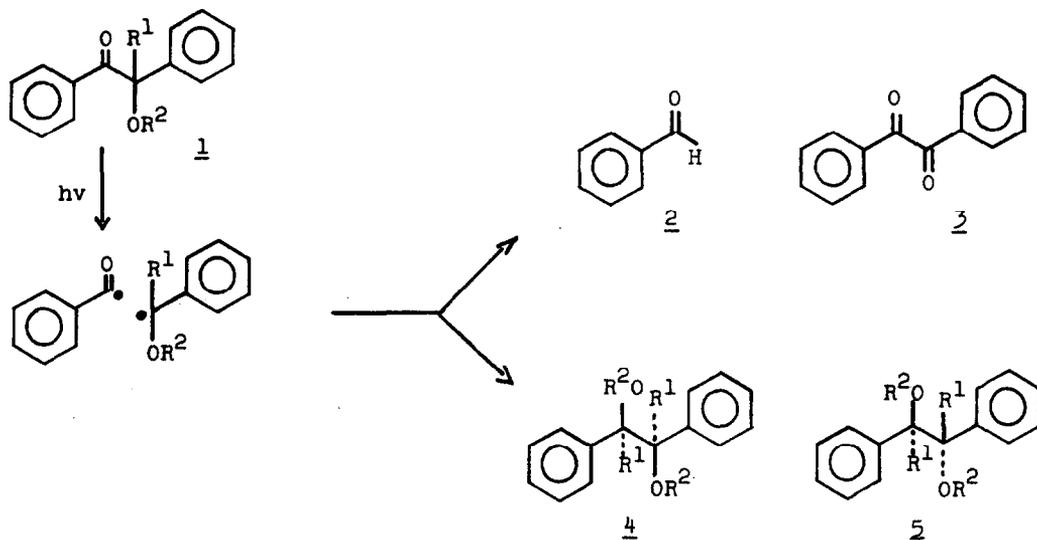
In Fortführung unserer Arbeiten über die  $\alpha$ -Spaltung elektronenangeregter Phenylketone in Lösung <sup>1-3)</sup> haben wir das photochemische Verhalten  $\alpha$ -substituierter Benzylphenylketone mit elektronenspendenden Substituenten am Beispiel der Benzoinäther 1 <sup>4)</sup> untersucht.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

Belichtet <sup>6a)</sup> man Lösungen der Benzoinalkyläther 1a-c in Benzol (0.1 m), so werden als Folgeprodukte der  $\alpha$ -Spaltung in Benzoyl- und  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 <sup>7)</sup> kommt daher unter den Belichtungsbe-

dingungen nur untergeordnete Bedeutung zu.

Belichtet <sup>6a)</sup> man Benzoinphenyläther (1f) in Benzol, so tritt als dominierende Reaktion ebenfalls  $\alpha$ -Spaltung zu 2, 3 sowie 4f und 5f (62 %) ein; nur in untergeordnetem Maß entsteht durch  $\beta$ -Spaltung Phenol.



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

a) Die stereochemische Zuordnung <sup>8)</sup> 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 <sup>6b)</sup>, wird die  $\alpha$ -Spaltung der Benzoinalkyläther la-d durch Naphthalin ( $< 1 \text{ m}$ ) oder Piperlylen ( $> 1 \text{ m}$ ) nicht inhibiert. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die  $\alpha$ -Spaltung von la-d anders als im Fall der tert. Alkylphenone <sup>2, 12)</sup> und des Benzylphenylketons sowie seiner  $\alpha$ -methylierten oder  $\alpha$ -phenylierten Derivate <sup>1)</sup> aus einem Triplettzustand extrem kurzer Lebensdauer erfolgt, d. h.  $\tau < 2 \times 10^{-10} \text{ sec}$ . Im Hinblick auf den nicht signifikanten Einfluß einer  $\alpha$ -ständigen Alkoxygruppe auf die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung ( $k_d$ ) triplettangeregter Phenylketone <sup>13)</sup> wäre der Grund für die geringe Lebensdauer der Triplets von la-d jeweils ein hoher Wert für  $k_\alpha$  <sup>14)</sup>, d. h.  $k_\alpha \gg 5 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ . Für diesen Fall besteht dann aber auch die Möglichkeit, daß  $k_\alpha$  größer als die Geschwindigkeit der Spinnkehr ( $k_{ISC}$ ) ist <sup>15)</sup> und die  $\alpha$ -Spaltung der Benzoinalkyläther somit bereits aus dem angeregten Singulettzustand erfolgt. Hierfür sprechen auch die Ergebnisse von CIDNP-Studien bei Belichtung von la <sup>4)</sup>.

Im Unterschied zu der Photolyse der Benzoinalkyläther la-d läßt sich die  $\alpha$ -Spaltung des Benzoinphenyläthers (lf) wie auch diejenige des Benzoinacetats <sup>17)</sup> durch Naphthalin glatt inhibieren und erfolgt demnach offensichtlich aus einem Triplettzustand "normaler" Lebensdauer. Die Klärung der Substituenteneinflüsse auf die Geschwindigkeit der Radikalbildung bei der  $\alpha$ -Spaltung  $\alpha$ -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<sub>2</sub>, 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -ständige Substituenten  $k_{\text{ISC}}$  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).