

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

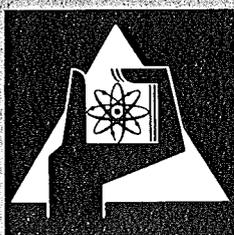
September 1973

KFK 1861

Institut für Radiochemie

Über die Photochemie von Benzoinäthern in Lösung

S. Adam



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H.
KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

K F K 1861

Institut für Radiochemie

ÜBER DIE PHOTOCHEMIE VON BENZOINÄTHERN IN LÖSUNG +)

von

Sieghard ADAM

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

+)
von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Zusammenfassung

Die Benzoinalkyläther zerfallen durch Absorption von 366nm-Licht in Benzoyl- und α -Alkoxybenzylradikale. Diese α -Dissoziation wird durch ESR-spektroskopischen Nachweis der Primärradikale während der Belichtung bewiesen. Die Quantenausbeute der Photofragmentierung beträgt nahezu 1 und ist unabhängig von der Art der Alkylgruppe, von zusätzlichen α -Substituenten und vom Lösungsmittel. Die durch den Verbrauch des Benzoinäthers bestimmte Quantenausbeute erreicht lediglich den Wert 0,42, da die Ausgangsverbindung durch Rekombination der Primärradikale z.T. zurückgebildet wird.

Auskunft über die Folgereaktionen der gebildeten Radikale wird durch die Produktanalyse mithilfe der GC/MS-Kopplungstechnik bei Bestrahlung deuteriummarkierter Benzoinmethyläther erhalten.

In Abwesenheit von Sauerstoff reagieren die Benzoylradikale durch Dimerisierung zum Benzil, durch Reaktion mit dem Lösungsmittelalkohol zum Benzoessäureester und durch Wasserstoffabstraktion von der Ausgangsverbindung zum Benzaldehyd. Die α -Methoxybenzylradikale reagieren selektiv unter Dimerisierung zum 1,2-Dimethoxy-1,2-diphenyläthan. Darüberhinaus werden mit 20%igem Produktanteil schwerflüchtige Stoffe gebildet.

In Gegenwart von Sauerstoff werden die Primärradikale unter Bildung der entsprechenden Peroxiradikale abgefangen, wodurch eine Vergrößerung der Quantenausbeute des Verbrauchs der Ausgangsverbindung verursacht wird. Die Peroxiradikale reagieren in Folgereaktionen zu Perbenzoessäure, Benzoessäuremethylester, Benzaldehyd und Benzaldehyddimethylacetal.

Als Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels Methanol werden bei Bestrahlung in sauerstoffhaltiger Lösung Ameisensäure, Wasserstoffperoxid, Perameisensäure und Formaldehyd gebildet.

The Photochemistry of Benzoin Ethers in Solution

Abstract

Benzoin alkyl ethers dissociate into benzoyl- and α -alkoxy-benzyl radicals on absorption of 366nm-light. This α -cleavage was demonstrated by esr-spectroscopic identification of the primary radicals during irradiation. The quantum yield of photo-fragmentation is close to 1 and independent of the nature of the alkyl group, additional α -substituents and of the solvent. The quantum yield of benzoin ether consumption is only 0,42, because the starting material is partly reformed by recombination of the primary radicals.

Product analysis by means of a GC/MS-combination yielded information on the secondary reactions of the radicals formed when deuterium marked benzoin methyl ethers were irradiated.

In the absence of oxygen the benzoyl radicals react i) by dimerisation to benzil, ii) by reaction with the alcohol used as solvent to form the corresponding benzoic acid ester and iii) by hydrogen abstraction from the starting material forming benzaldehyde.

The α -methoxy benzyl radicals react by dimerisation to 1,2-dimethoxy-1,2-diphenyl-ethane selectively. Additionally high-boiling compounds form 20 % of the final products.

In the presence of oxygen the primary radicals are scavenged leading to peroxy radicals, causing an increase in the quantum yield of starting material consumption. In the secondary reactions the peroxy radicals react to perbenzoic acid, benzoic acid methyl ester, benzaldehyde and benzaldehyde dimethyl acetal.

In oxygen saturated solution the solvent (methanol) is decomposed to formic acid, hydrogen peroxide, performic acid and formaldehyde.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I <u>EINLEITUNG</u>	1
II <u>PROBLEMSTELLUNG</u>	3
III <u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	4
1. Ausgangsverbindungen	4
1.1 Benzoinmethyläther	4
1.2 Benzoinäthyläther	4
1.3 Benzoinisopropyläther	6
1.4 α -Methyl-benzoinmethyläther	6
1.5 α -Phenyl-benzoinmethyläther	7
1.6 α -Hydroxymethyl-benzoinmethyläther	8
1.7 2',3',4',5',6'-Pentadeutero-benzoin	8
1.8 α -Deutero-benzoinmethyläther	9
1.9 Benzoinmethyl-(d ₃)-äther	10
1.10 Dekadeutero-benzoinmethyläther	11
1.11 2',3',4',5',6'-Pentadeutero-benzoinmethyläther	12
1.12 α -Hydroxymethyl-(O-D)-benzoinmethyläther	13
2. Vergleichssubstanzen	15
3. Lösungsmittel	17
4. Belichtungsapparatur	17
4.1 Lichtquelle	17
4.2 Kühlung der Lampe	17
4.3 Absorption der Wärmestrahlung	18
4.4 Küvettenhalter	18
4.5 Belichtungsgefäße	19
4.6 Isolierung der Quecksilberlinie von 366 nm	20
5. Vorbereitung der Proben	21
5.1 Entgasungstechnik	21
5.2 Begasung mit Sauerstoff	21

	Seite
6. Gaschromatographie	21
7. GC/MS-Kopplungstechnik	23
8. Messung des Lichtstroms	23
9. Bestimmung der Quantenausbeuten	24
9.1 Definition der Quantenausbeute	24
9.2 Konzentrierte Lösungen	24
9.2.1 Experimentelle Bedingungen	24
9.2.2 Bestimmung der umgesetzten Moleküle	27
9.2.3 Berechnung der Quantenausbeute	27
9.2.4 Fehlerbetrachtung	27
9.3 Verdünnte Lösungen	27
9.3.1 Experimentelle Bedingungen	27
9.3.2 Bestimmung der umgesetzten Moleküle	28
9.3.3 Berechnung der Quantenausbeute	28
9.3.4 Fehlerbetrachtung	30
9.3.4.1 Rolle des Restsauerstoffs	30
9.3.4.2 Systematischer Fehler	30
10. Produktanalyse	31
10.1 Isolierte Produkte	31
10.1.1 1,2-Dimethoxy-1,2-diphenyläthan	31
10.1.2 1,2-Dimethoxy-tetraphenyläthan	32
10.1.3 Benzil	33
10.1.4 Benzoesäure	34
10.1.5 Polymerer Anteil	35
10.2 Durch GC/MS-Kopplungsanalyse identifizierte Produkte	36
10.2.1 Deuterierte Benzylidimere	36
10.2.2 Benzoesäureester	38
10.2.3 Benzaldehyde	39
10.2.4 Benzaldehydacetale	41
10.2.5 Benzoesäuren	41
10.2.6 Aromatische Ketone	42
10.2.7 Phenol	43
10.2.8 Kohlenmonoxid	44

	Seite
10.3 Durch Vergleich der Retentionszeiten identifizierte Produkte	45
10.3.1 Aceton	45
10.3.2 Methylbenzyläther	45
10.3.3 Benzol	45
10.4 Peroxide und Formaldehyd	46
10.4.1 Gesamtperoxid	46
10.4.2 Wasserstoffperoxid	46
10.4.3 Formaldehyd	46
10.5 Säuren und Persäuren	48
10.5.1 Titration mit Farbindikator	48
10.5.2 Gaschromatographische Bestimmungen	48
10.5.3 Potentiometrische Titration	48
10.5.4 Titration in Zeitabständen nach Belichtungsende	50
11. Messung des Sauerstoffverbrauchs	52
12. Analytische Geräte	53
IV <u>ERGEBNISSE</u>	54
1. Materialbilanzen	54
1.1 Sauerstofffreie Lösungen	54
1.2 Sauerstoffgesättigte methanolische Lösung	57
2. Quantenausbeuten	61
2.1 Lösungsmittelabhängigkeit	61
2.2 Temperaturabhängigkeit	61
2.3 Substituentenabhängigkeit	62
2.4 Konzentrationsabhängigkeit	62
3. Produktbildung	64
3.1 Sauerstofffreie Lösungen	64
3.1.1 Benzoessäureester und Benzaldehyd	64
3.1.2 Dimere Produkte	67
3.1.3 Aceton	68

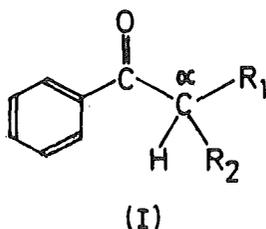
	Seite
3.1.4 Konzentrationsabhängigkeit	69
3.1.5 Temperaturabhängigkeit	70
3.2 Sauerstoffgesättigte methanolische Lösung	71
3.2.1 Benzoesäureester und Benzaldehyd	71
3.2.2 Perbenzoesäure	71
3.2.3 Benzaldehyddimethylacetal, Acetophenon, Benzophenon und Phenol	72
3.2.4 Ameisensäure, Perameisensäure, Wasser- stoffperoxid und Formaldehyd	72
3.3 Vergleich der Produktbildung in sauerstoff- gesättigter und sauerstofffreier Lösung	72
4. Photopolymerisation	74
5. ESR-Untersuchungen	74
V <u>D I S K U S S I O N</u>	75
1. Mechanismus der α -Spaltung	75
2. Physikalische Eigenschaften der Primärradikale	76
2.1 Benzoylradikal	76
2.2 α -Methoxy-benzylradikal	77
3. Interpretation der gemessenen Quantenausbeuten	78
4. Zerfallsmechanismus von Benzoinmethyläther in sauerstofffreier Lösung	79
4.1 Allgemeine Betrachtung	79
4.2 Dimerisierung und Rekombination der Primärradikale	81
4.3 Wasserstoffabstraktion der Primärradikale	82
4.4 Addition der Primärradikale an unumgesetztes Ausgangsmaterial	83
4.5 Addition der Benzoylradikale an Alkohol und Benzol	84

	Seite
5. Zerfallsmechanismus von Benzoinmethyläther in sauerstoffgesättigter methanolischer Lösung	86
5.1 Allgemeine Betrachtung	86
5.2 Reaktion der Primärradikale mit Sauerstoff	86
5.3 Wasserstoffabstraktion der Benzoyl- und Benzyl-peroxiradikale	88
5.4 Zerfall des postulierten α -Methoxy-benzyl- hydroperoxids	89
5.5 Bildung und Zerfall des Hydroxymethyl- peroxi-radikals	91
6. Benzoinmethyläther als Polymerisationsstarter	95
7. Ausschluß konkurrierender Photoreaktionen	97
7.1 Photoeliminierung (Norrish Typ II)	97
7.2 Intermolekulare Photoreduktion	97
7.3 Cyclisierung zum 2-Phenyl-benzofuran	98
7.4 Decarbonylierung	98
7.5 Intramolekulare Wasserstoffabstraktion von α -Hydroxymethyl-benzoinmethyläther	99
VI <u>Z U S A M M E N F A S S U N G</u>	100
<u>Literaturverzeichnis</u>	102

I E I N L E I T U N G

Benzoinäther haben praktische Bedeutung als Photoinitiatoren von radikalischen Polymerisationen erlangt ¹⁾²⁾³⁾⁴⁾.

Die photochemischen Reaktionen der Benzoinäther, die als α -Alkoxy- α -phenylacetophenone (I, $R_1 = \phi$, $R_2 = OR$) aufgefaßt werden können, waren zu Beginn der vorliegenden Arbeit nicht bekannt.



In Abhängigkeit von den α -Substituenten und vom Lösungsmittel gehen Acetophenone ⁴ verschiedene lichtinduzierte Reaktionen ein: Decarboxylierung, Photoreduktion, Photoeliminierung (Norrish II) und α -Spaltung.

Während die Decarboxylierung von Acetophenon lediglich in der Gasphase beobachtet wird ⁵⁾, dominiert in alkoholischer Lösung die Photoreduktion unter Bildung von diastereomeren Pinakolen ⁶⁾⁷⁾.

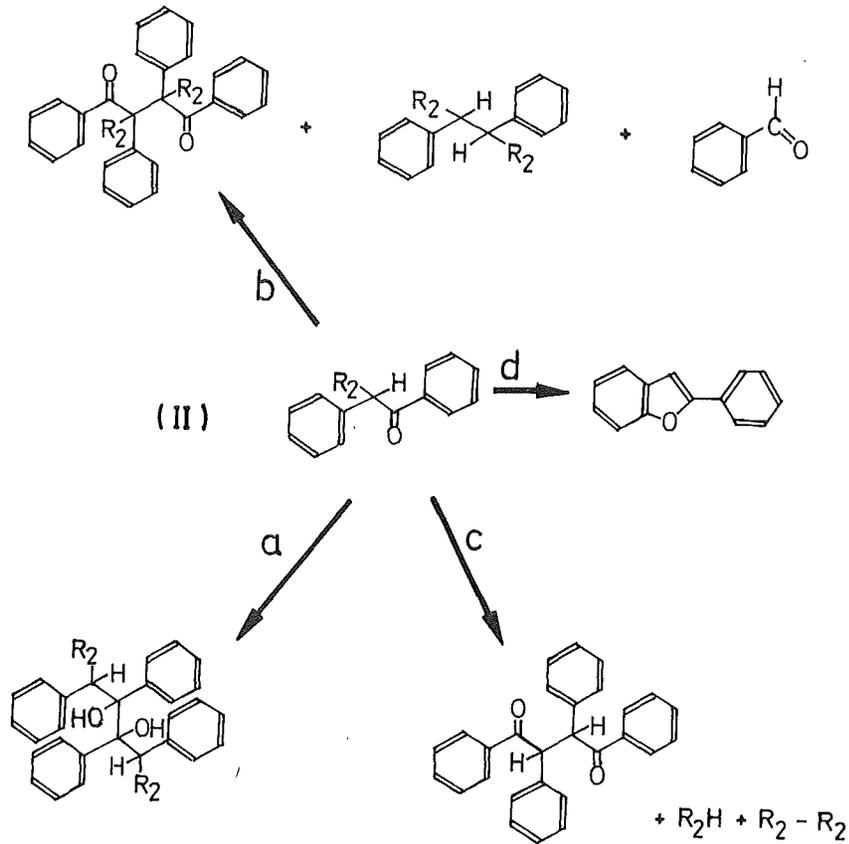
Die Photolyse von α -alkyl- und α -alkoxysubstituierten Acetophenonen führt nach intramolekularer Übertragung eines zur Carbonylgruppe γ -ständigen Wasserstoffatoms infolge Photoeliminierung zu Acetophenon und ungesättigten Verbindungen ⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾.

α, α, α -Trimethylacetophenon reagiert in isopropanolischer Lösung unter α -Spaltung und Photoreduktion, in benzolischer Lösung hingegen ausschließlich unter α -Spaltung ¹²⁾¹³⁾.

α -Phenylsubstituierte Acetophenone reagieren bei Lichteinwirkung in Abhängigkeit vom Substituenten R_2 und vom Lösungsmittel zu verschiedenartigen Produkten ¹⁴⁾ (s. Schema 1).

Die Belichtung von Desoxibenzoin (II, $R_2 = H$) in Isopropanol führt zum Pinakol (Reaktion a) ¹⁵⁾. Benzaldehyd und Dimere von Bruchstücken der Ausgangsverbindung (II, $R_2 = \phi$) werden in Reaktion b gebildet ¹⁶⁾¹⁷⁾, während in Reaktion c Desyldimere und Folgeprodukte des

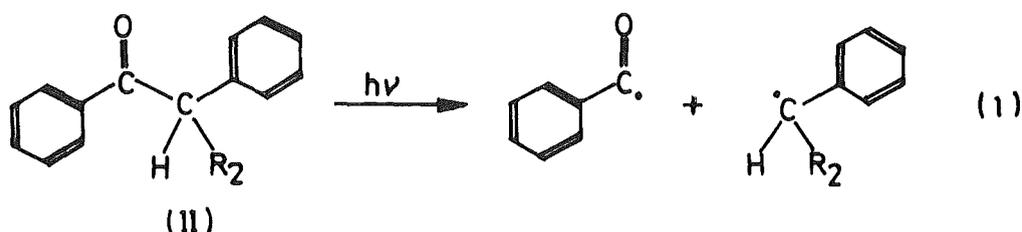
abgespaltenen Substituenten R_2 entstehen (II, $R_2 = S-\phi, SCO\phi$)¹⁷⁾.
2-Phenyl-benzofuran wird in Reaktion d sowohl in inerten Lösungsmitteln als auch in Lösungsmitteln mit labilem Wasserstoff gebildet (II, $R_2 = OAc, Cl, OTs$)¹⁸⁾.



Schema 1 : Photochemische Reaktionen von α -substituierten α -Phenylacetophenonen nach A. Schönberg¹⁴⁾.

II PROBLEMSSTELLUNG

Aufgrund produktanalytischer Ergebnisse haben für die photolytische Zersetzung von Desoxibenzoin (II, $R_2 = H$) Kenyon und Mitarb. ¹⁶⁾ und für die Photolyse von Benzoin (II, $R_2 = OH$) Kornis und de Mayo ¹⁹⁾ den homolytischen Bruch der zentralen C-C-Bindung als primäre photochemische Reaktion postuliert (Reaktion 1):



Die α -Spaltung in Benzoyl- und Benzylradikale erscheint auch für die lichtinduzierte Zersetzung von Benzoinalkyläthern (II, $R_2 = OR$) in Methanol ²⁰⁾ und Benzol ³⁾²¹⁾ plausibel, da als Folgeprodukte der Primärradikale Benzaldehyd, Benzoesäuremethylester, Benzil und Di-alkoxy-diphenyläthan nachgewiesen wurden.

Den physikalischen Nachweis für die Existenz der postulierten Radikale während der Belichtung von Benzoinmethyläther in Benzol lieferte Dominh ²²⁾ mit Hilfe der CIDNP-Technik.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Produkte der photolytischen Zersetzung von Benzoinäthern in sauerstofffreier und sauerstoffgesättigter Lösung identifiziert und quantitativ bestimmt werden.

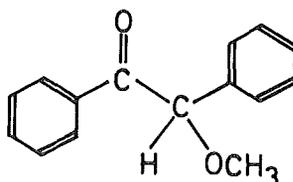
Aus der Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Art der Substitution, vom Lösungsmittel, von der Temperatur, von der Konzentration der Ausgangssubstanz und der Konzentration des gelösten Sauerstoffs werden Aussagen über den Mechanismus der Photolyse erwartet.

Die erhaltenen Deutungen sollen durch die Produktanalyse bei der Belichtung von spezifisch deuterierten und substituierten Benzoinäthern gestützt werden.

III EXPERIMENTELLER TEIL

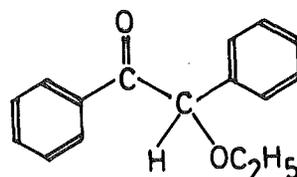
1. Ausgangsverbindungen

1.1 Benzoinmethyläther



- Schmelzpunkt : 52°C (Lit: 51-52°C²³), weiße Kristalle
Herkunft : EGA-Chemie
Reinigung : Umkristallisation aus Methanol/Wasser (4:1)
Retentionszeit : 6 Min. (Säule A, Säulentemperatur 220°C)
Molekulargewicht : 226 (aus dem Massenspektrum)
UV-Spektrum : $\lambda_{\max} = 248 \text{ nm}$, $\epsilon_m = 1,35 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$
 $\lambda_{\max} = 323 \text{ nm}$, $\epsilon_m = 2,83 \cdot 10^2 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$
(Lösungsmittel: Methanol)
(s. Abb. 1)
IR-Spektrum : $\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{R-O-R}} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ (KBr)
(s. Abb. 2)
PMR-Spektrum : $\tau = 6,62$, Singulett (3 H, CH₃O)
 $\tau = 4,83$, Singulett (1 H, C-H)
 $\tau = 2,90 \text{ bis } 1,97$, Multiplett (10 H, arom.)
(Lösungsmittel: CCl₄, innerer Standard: TMS)
Massenspektrum : s. Abb. 3

1.2 Benzoinäthyläther



- Schmelzpunkt : 62°C (Lit: 62°C²⁴), weiße Kristalle

Darstellung : Diese Substanz wurde durch Umsetzung von Benzil mit Diäthylzink in absolutem Äther gewonnen ²⁴⁾.

Retentionszeit : 7 Min. (Säule A, Säulentemperatur 220°C)

Molekulargewicht : 240 (aus dem Massenspektrum)

UV-Spektrum : $\lambda_{\max} = 248 \text{ nm}$, $\epsilon_m = 1,26 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$
 $\lambda_{\max} = 326 \text{ nm}$, $\epsilon_m = 2,78 \cdot 10^2 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$
(Lösungsmittel: Methanol)

IR-Spektrum : $\nu_{\text{C=O}} = 1680 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{R-O-R}} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ (KBr)

PMR-Spektrum : $\tau = 8,77$, Triplet (3H, CH₃) J=6,7 Hz
 $\tau = 6,46$, Quartett (2H, CH₂) J=6,7 Hz
 $\tau = 4,53$, Singulett (1H, CH)
 $\tau = 2,93$ bis 1,97, Multiplett (10 H, arom.)
(Lösungsmittel: CDCl₃, innerer Standard: TMS)

Massenspektrum :

m/e	39	51	77	79	91	105	107	108	135	136	240
relat.Int.	3	12	32	40	3	17	64	7	100	20	0,2

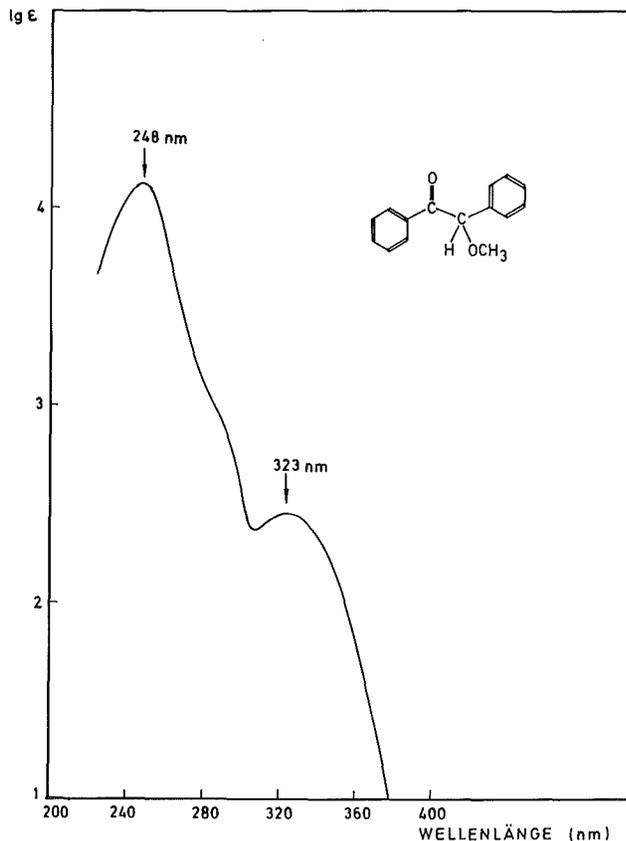
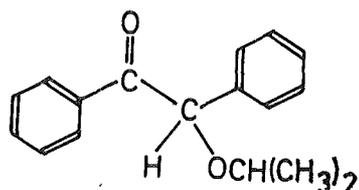


Abb. 1 : UV-Absorptionsspektrum von Benzoinmethyläther in Methanol

1.3 Benzoinisopropyläther

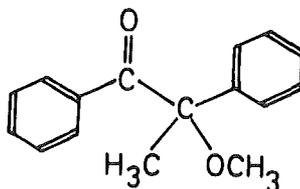


- Schmelzpunkt : 80°C (Lit: 72-75°C²⁵), weiße Kristalle
 Herkunft : Institutsbestände
 Retentionszeit : 4,8 Min. (Säule A, Säulentemperatur 220°C)
 Molekulargewicht : 254 (aus dem Massenspektrum)
 UV-Spektrum : $\lambda_{\max} = 248 \text{ nm}$, $\epsilon_m = 1,24 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$
 $\lambda_{\max} = 327 \text{ nm}$, $\epsilon_m = 2,73 \cdot 10^2 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$
 (Lösungsmittel: Methanol)
 IR-Spektrum : $\nu_{\text{C=O}} = 1680 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{R-O-R}} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ (KBr)
 PMR-Spektrum : $\tau = 8,91$ und $8,81$, Dubletts ($6\text{H}, (\text{CH}_3)_2\text{-CH}$) $J=6,0 \text{ Hz}$
 $\tau = 6,33$, Septett ($1\text{H}, \overline{\text{HC}}(\text{CH}_3)_2$) $J=6,0 \text{ Hz}$
 $\tau = 4,66$, Singulett ($1\text{H}, \text{C-H}$)
 $\tau = 2,96$ bis $1,93$, Multiplett ($10 \text{ H}, \text{aromat.}$)
 (Lösungsmittel: CCl_4 , innerer Standard: TMS)
 Die magnetische Nichtäquivalenz der Methylgruppen der Isopropylgruppe wird durch die Asymmetrie des Moleküls verursacht²⁶⁾.

Massenspektrum :

m/e	43	51	77	79	105	107	108	149	254
relat.Int.	10	8	14	12	24	100	8	40	0,3

1.4 α -Methyl-benzoinmethyläther



- Schmelzpunkt : 39-40°C (Lit: 35-36°C²⁷), weiße Kristalle
 Darstellung : Diese Substanz wurde durch Behandlung von Benzoin (FLUKA) mit überschüssigem Methyljodid in wässriger Natronlauge gewonnen²⁷⁾.

Retentionszeit : 6,7 Min. (Säule B, Säulentemperatur 200°C)

Molekulargewicht : 240 (aus dem Massenspektrum)

UV-Spektrum : $\lambda_{\max} = 250 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,24 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$
 $\lambda_{\max} = 341 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,99 \cdot 10^2 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$
(Lösungsmittel: Methanol)

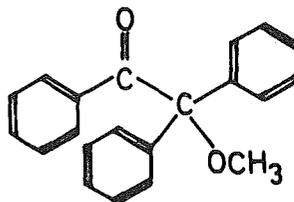
IR-Spektrum : $\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{R-O-R}} = 1120 \text{ cm}^{-1}$ (KBr)

PMR-Spektrum : $\tau = 8,40$, Singulett (3H, CH₃-C)
 $\tau = 6,82$, Singulett (3H, CH₃-O)
 $\tau = 3,14 \text{ bis } 1,96$, Multiplett (10 H, aromat.)
(Lösungsmittel: CCl₄, innerer Standard: TMS)

Massenspektrum :

m/e	39	43	51	77	78	91	103	105	135	136	240
relat.Int.	4	26	7	15	4	4	3	10	100	8	0,3

1.5 α -Phenyl-benzoinmethyläther



Schmelzpunkt : 91-92°C (Lit: 91-93°C²⁸), weiße Kristalle

Herkunft : Institutsbestände

Retentionszeit : 7,7 Min. (Säule A, Säulentemperatur 230°C)

Molekulargewicht : 302 (aus dem Massenspektrum)

UV-Spektrum : $\lambda_{\max} = 251 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,25 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$
 $\lambda_{\max} = 334 \text{ nm}$, $\epsilon = 2,95 \cdot 10^2 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$
(Lösungsmittel: Methanol)

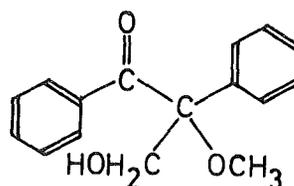
IR-Spektrum : $\nu_{\text{C=O}} = 1680 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{R-O-R}} = 1075 \text{ cm}^{-1}$ (Lösungsmittel: Chloroform)

PMR-Spektrum : $\tau = 7,08$, Singulett (3H, CH₃-O)
 $\tau = 2,98 \text{ bis } 1,92$, Multiplett (15 H, aromat.)
(Lösungsmittel: CCl₄, innerer Standard: TMS)

Massenspektrum :

m/e	44	51	77	105	165	197	198	302
relat.Int.	12	6	40	36	6	100	18	0,05

1.6 α -Hydroxymethyl-benzoinmethylläther

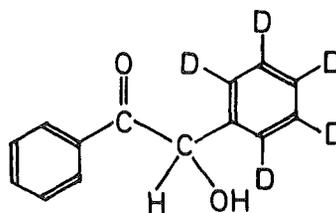


Schmelzpunkt : 70°C, weiße Kristalle
 Herkunft : Institutsbestände
 Retentionszeit : 6,2 Min. (Säule A, Säulentemperatur 220°C)
 UV-Spektrum : $\lambda_{\max} = 250 \text{ nm}$, $\epsilon_m = 1,20 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$
 $\lambda_{\max} = 340 \text{ nm}$, $\epsilon_m = 1,93 \cdot 10^2 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$
 IR-Spektrum : $\nu_{\text{O-H}} = 3270 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{C=O}} = 1680 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{R-O-R}} = 1065 \text{ cm}^{-1}$ (KBr)
 PMR-Spektrum : $\tau = 8,11$, Singulett, verbreitert (1H, H-O)
 $\tau = 6,64$, Singulett (3H, CH₃-O)
 $\tau = 6,26; 6,12; 5,90; 5,67$ (2H, CH₂-OH)
 AB-System (verbreitert)
 $\tau = 3,00$ bis 2,08, Multipllett (10 H, arom.)
 (Lösungsmittel: CCl₄, innerer Standard: TMS)

Massenspektrum :

m/e	51	77	91	105	119	121	151	
relat. Int.	24	64	60	100	72	24	72	(kein M ⁺)

1.7 2',3',4',5',6'-Pentadeutero-benzoin



Schmelzpunkt : 134°C, weiße Kristalle
 Darstellung : Diese Verbindung wurde durch Friedel-Crafts-Reaktion von Phenylglyoxal und Perdeuterobenzol in Schwefelkohlenstoff gewonnen²⁹⁾. Das zur

Synthese benötigte Phenylglyoxal wurde durch Oxidation von Acetophenon (MERCK) mit Selen-dioxid (MERCK) in Dioxan hergestellt³⁰⁾.

Molekulargewicht : 217 (aus dem Massenspektrum)

PMR-Spektrum : $\tau = 5,53$, Dublett (1H, H-O-) J=6,0 Hz
 $\tau = 4,16$, Dublett (1H, H-C-) J=6,0 Hz
 $\tau = 2,92$ bis 2,52, Multiplett (3H, meta-para-aromat.)
 $\tau = 2,28$ bis 1,98, Multiplett (2H, ortho-aromat.)

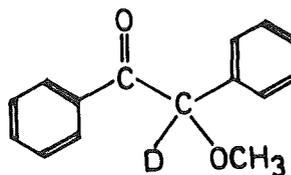
(Lösungsmittel: CDCl_3 , innerer Standard: TMS)

Nach schwachem Ansäuern wurde ein verändertes PMR-Spektrum gefunden:

$\tau = 6,24$, Singulett (1H, H-O)
 $\tau = 4,16$, Singulett (1H, H-C)
 $\tau = 2,92$ bis 2,52, Multiplett (4H, meta-para-aromat.)
 $\tau = 2,28$ bis 1,98, Multiplett (1H, ortho-aromat.)

Das neue Intensitätsverhältnis von meta- und para-Protonen zu ortho-Protonen (4:1) läßt darauf schließen, daß durch Ansäuern der Lösung ein Isomeregemisch von 2',3',4',5',6'-Pentadeutero-benzoin und 2,3,4,5,6-Pentadeutero-benzoin erhalten wurde.

1.8 α -Deutero-benzoinmethylläther



Schmelzpunkt : 52°C, weiße Kristalle

Darstellung : Diese Verbindung wurde durch basisch katalysierten H-D-Austausch aus Benzoinmethylläther gewonnen. Zu diesem Zweck wurde eine gesättigte Lösung von Benzoinmethylläther in $\text{CH}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ (4:1) durch Zugabe von NaOD (Natriumdeuteriumoxid, ca. 40% in D_2O , ROTH) schwach alkalisch gemacht und über Nacht kristallisierte die gewünschte Verbindung aus.

Molekulargewicht : 227 (aus dem Massenspektrum)

Deuterierungsgrad: 98 % (PMR-spektrometrisch)

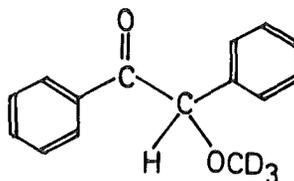
IR-Spektrum : $\nu_{\text{C-D}} = 2160 \text{ cm}^{-1}$
 $(\nu_{\text{C-H}} = 2900 \text{ cm}^{-1})$ (KBr)
 (s. Abb. 2)

PMR-Spektrum : identisch mit dem Spektrum von Benzoinmethyläther,
 mit Ausnahme des Fehlens des Signals bei $\tau = 4,83$

Massenspektrum :

m/e	39	51	77	78	91	92	105	122	123	227
relat. Int.	4	13	30	21	5	13	22	100	9	0,3

1.9 Benzoinmethyl-(d₃)-äther



Schmelzpunkt : 51°C, weiße Kristalle

Darstellung : Benzoin wurde in Perdeuteromethanol gelöst und mit HCl behandelt ³¹).

Das Rohprodukt wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel; Laufmittel: 2n-Hexan/1 Äther) gereinigt. Anschließend wurde aus Methanol/Wasser (4:1) umkristallisiert.

Molekulargewicht : 229 (aus dem Massenspektrum)

Deuterierungsgrad : 99 % (massenspektrometrisch ³²)

IR-Spektrum : $\nu_{\text{CD}_3} 2260 \text{ cm}^{-1}$ (KBr) ($\nu_{\text{CH}_3} 2990 \text{ cm}^{-1}$)
 2220 cm^{-1} 2960 cm^{-1}
 2070 cm^{-1} 2920 cm^{-1}
 2830 cm^{-1})

(s. Abb. 2)

PMR-Spektrum : identisch mit dem Spektrum von Benzoinmethyläther,
 mit Ausnahme des Fehlens des Signals bei $\tau = 6,62$

Massenspektrum :

m/e	39	51	77	78	92	93	105	124	125	229
relat. Int.	3	10	24	7	5	4	16	100	24	0,3

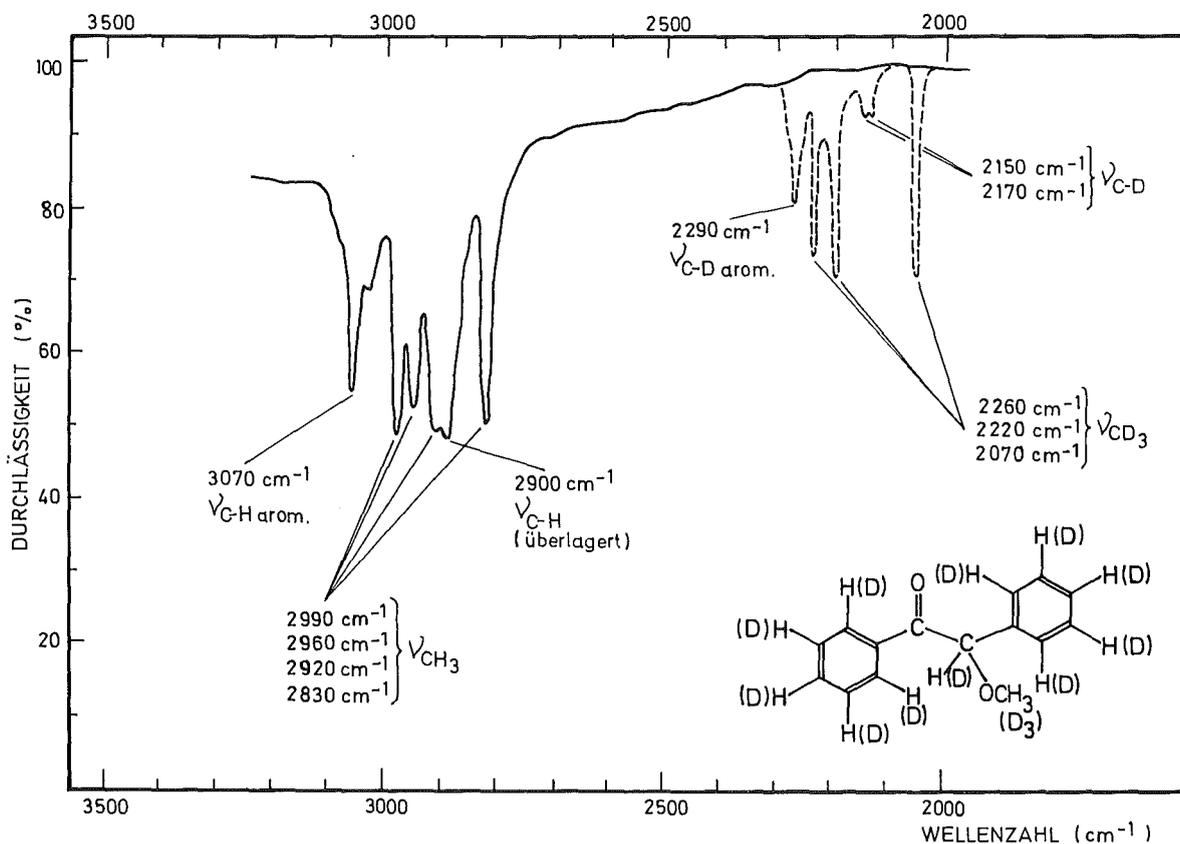
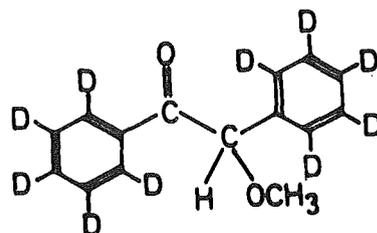


Abb. 2 : Zuordnung der CH-Valenzschwingungsbanden durch Vergleich der IR-Spektren von Benzoinmethyläther, α -Deutero-benzoinmethyläther, Benzoinmethyl-(d₃)-äther und Dekadeutero-benzoinmethyläther.

1.10 Dekadeutero-benzoinmethyläther



Schmelzpunkt : 49°C, weiße Kristalle

Darstellung : Dekadeutero-benzoin wurde zunächst durch Benzoin-kondensation aus Pentadeutero-benzaldehyd (MERCK, Deuterierungsgrad > 99 %) gewonnen. Anschließend

wurde mit chlorwasserstoffgesättigtem Methanol methyliert ³¹⁾.

Das Rohprodukt wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel; Laufmittel: 2n-Hexan/1 Äther) gereinigt.

Molekulargewicht : 236 (aus dem Massenspektrum)

Deuterierungsgrad: 99 % (massenspektrometrisch ³²⁾)

IR-Spektrum : $\nu_{\text{C-D aromat.}} = 2160 \text{ cm}^{-1}$
($\nu_{\text{C-H aromat.}} = 3070 \text{ cm}^{-1}$) (KBr)

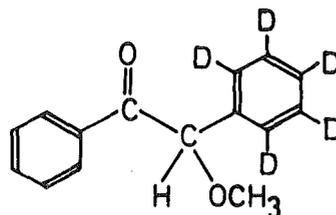
(s. Abb. 2)

PMR-Spektrum : identisch mit dem Spektrum von Benzoinmethyläther, jedoch keine aromatische Protonen

Massenspektrum :

m/e	54	80	81	82	95	96	110	126	127	236
relat. Int.	18	8	15	30	12	18	21	100	12	0,2

1.11 2',3',4',5',6'-Pentadeutero-benzoinmethyläther



Schmelzpunkt : 47°C, weiße Kristalle

Darstellung : Pentadeutero-benzoinmethyläther wurde durch bor-trifluoridkatalysierte Verätherung von 2',3',4',5',6'-Pentadeutero-benzoin (s. Kap. III; 1.7) mit Diazomethan hergestellt ³³⁾.

Diese Methylierungsmethode wurde angewendet, weil die Reaktion mit chlorwasserstoffgesättigtem Methanol infolge Isomerisierung zu einem Gemisch von 2',3',4',5',6'-Pentadeutero-benzoinmethyläther und 2,3,4,5,6-Pentadeutero-benzoinmethyläther führte.

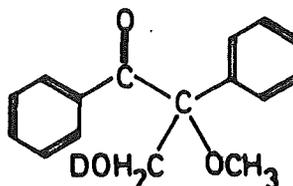
Reinigung : Das erhaltene Rohprodukt wurde zunächst durch präparative Dünnschichtchromatographie (stationäre Phase: Kieselgel; Laufmittel: 2n-Hexan/1 Äther) und anschließend durch präparative Gaschromatographie (Säule M, Säulentemperatur 150°C, Retentionszeit 30 Min.) gereinigt.

Molekulargewicht : 231 (aus dem Massenspektrum)

Deuterierungsgrad : 99 % (massenspektrometrisch ³²)

Massenspektrum : s. Abb. 3

1.12 α -Hydroxymethyl-(O-D)-benzoinmethyläther



Schmelzpunkt : 70°C, weiße Kristalle

Darstellung : Diese Verbindung wurde durch H-D-Austausch in schwach alkalischer Lösung von $\text{CH}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ gewonnen.

Deuterierungsgrad : 95 % (PMR-spektrometrisch)

IR-Spektrum : $\nu_{\text{O-D}} = 2440 \text{ cm}^{-1}$
 $(\nu_{\text{O-H}} = 3270 \text{ cm}^{-1})$ (KBr)

PMR-Spektrum : identisch mit dem Spektrum von α -Hydroxymethylbenzoinmethyläther mit Ausnahme des Fehlens des Signals bei $\tau = 8,11$.

(Lösungsmittel: CCl_4 , innerer Standard TMS)

Massenspektrum :

m/e	39	51	77	79	91	92	105	107	119	121	122	151	152	(kein M ⁺)
relat.Int.	12	24	100	14	90	14	80	16	76	72	44	54	34	

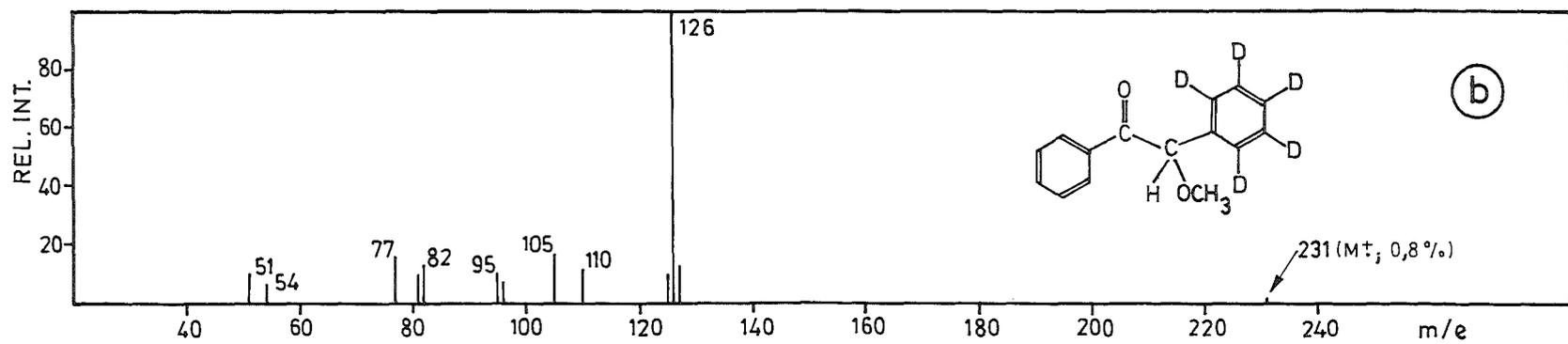
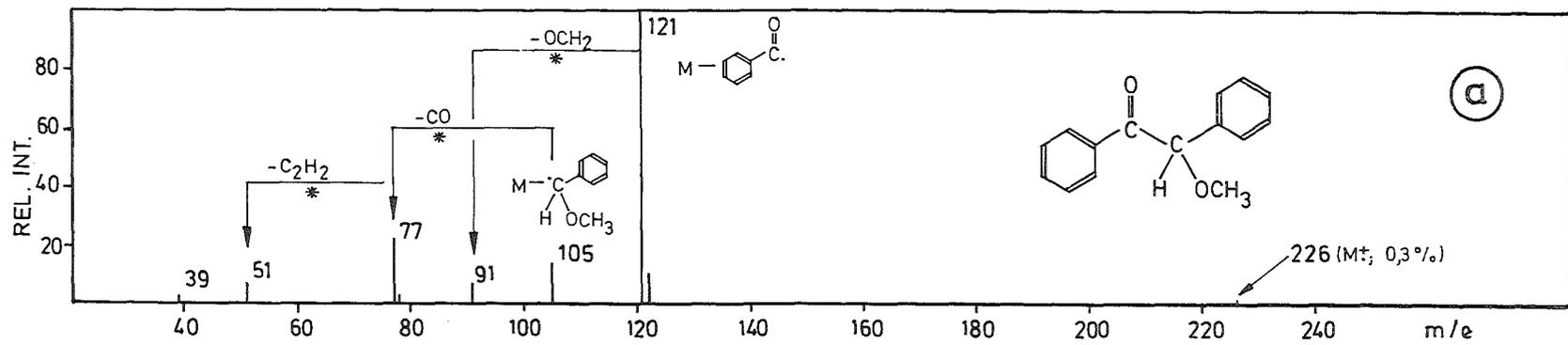
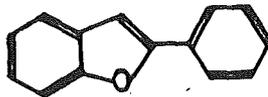


Abb. 3 : Massenspektren von (a) Benzoinmethyläther und
(b) Pentadeutero-benzoinmethyläther

2. Vergleichssubstanzen

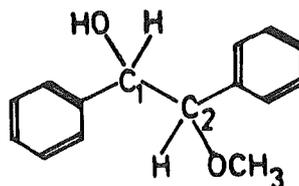
Mit Ausnahme von Perbenzoesäure konnten die folgenden Verbindungen als Photoprodukte durch gaschromatographischen Vergleich ausgeschlossen werden. Perbenzoesäure wurde hergestellt, um den p_K -Wert in methanolischer Lösung zu bestimmen (s. Kap. III, 10.5.3)

2-Phenyl-benzofuran



Schmelzpunkt	: 121°C (Lit: 120-121°C ³⁴), weiße Kristalle
Darstellung	: Durch Bromierung von 2-Acetoxytilben wurde 2-Acetoxytilben-dibromid gewonnen. Der Ringschluß zum Benzofuran erfolgte durch Kochen mit Natriumäthylat ³⁴ .
Retentionszeit	: 7,5 Min. (Säule B, Säulentemperatur 200°C)
UV-Spektrum ³⁵	: $\lambda = 300 \text{ nm}$, $\epsilon_m = 3,26 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ $\lambda = 314 \text{ nm}$, $\epsilon_m = 2,33 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ (Lösungsmittel: Methanol)

Hydrobenzoinmonomethyläther



Schmelzpunkt	: 101°C (Lit: 100,5-101,5°C ³⁶), weiße Kristalle
Darstellung	: Dieser Äther wurde durch Reduktion von Benzoinmethyläther mit Lithiumaluminiumhydrid gewonnen ³⁶ .
Retentionszeit	: 22 Min. (Säule C, Säulentemperatur 230°C)

IR-Spektrum : $\nu_{\text{OH}} = 3430 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{R-O-R}} = 1085 \text{ cm}^{-1}$ (KBr)

PMR-Spektrum : $\tau = 7,66$, Singulett (1H, HO)
verbreitert
 $\tau = 6,84$, Singulett (3H, CH₃O)
 $\tau = 5,76$, Dublett (1H, C₂-H) J=5 Hz
 $\tau = 5,20$, Dublett (1H, C₁-H) J=5 Hz
 $\tau = 2,60$ bis $3,16$ Multiplett (10 H, arom.)
(Lösungsmittel: CDCl₃, innerer Standard: TMS)

Benzoessäure-tert-butylester

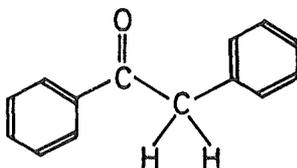
Siedepunkt : $55^{\circ}\text{C}/0,3 \text{ Torr}$ (Lit: $96^{\circ}\text{C}/2 \text{ Torr}$ ³⁷), farblose Flüssigkeit

Darstellung : Dieser Ester wurde durch Reaktion von Benzoylchlorid und trockenem tert-Butanol in Anwesenheit von Pyridin gewonnen ³⁷).

Retentionszeit : 6,5 Min. (Säule A, Säulentemperatur 110°C)

n_{D}^{20} : 1,4906 (Lit: 1,4908 ³⁸)

Desoxibenzoin



Schmelzpunkt : 60°C

Herkunft : MERCK

Retentionszeit : 7,5 Min. (Säule D, Säulentemperatur 180°C)

Benzylalkohol

Herkunft : FLUKA

Retentionszeit : 12 Min. (Säule C, Säulentemperatur 140°C)

Perbenzoesäure

- Schmelzpunkt : 40°C (Lit: 41-43°C³⁹⁾), weiße Kristalle
Darstellung : Perbenzoesäure wurde durch Reaktion von Benzoylchlorid mit 30%igem Wasserstoffperoxid (Perhydrol, MERCK) hergestellt³⁹⁾.
Reinigung : Sublimation

3. Lösungsmittel

Die für Belichtungszwecke verwendeten Lösungsmittel Methanol zur Analyse, Äthanol absolut, Isopropanol zur Analyse, tert-Butanol zur Analyse, Benzol reinst, Toluol zur Analyse und Cyclohexan zur Analyse der Firma MERCK wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Perdeuteromethanol (> 99 %), Methanol O-D (> 99 %), Perdeuterobenzol (> 99 %), Perdeuterotoluol (> 99 %) wurden von der Firma MERCK, 2-Deuteroisopropanol (> 99 %) und Trideuteromethanol (98 %) von der Firma ROTH und Schweres Wasser (> 99,99 %) von der GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG bezogen.

4. Belichtungsapparatur (s. Abb. 4)

4.1 Lichtquelle

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhöchstdrucklampe mit 500 W Nennleistung (OSRAM, HBO 500 W).

Sie wurde mit stabilisiertem Gleichstrom bei 7,4 A und 67 V über ein Netzgerät der Firma HEINZINGER betrieben.

4.2 Kühlung der Lampe

Die Lampe wurde mit einem eingebauten Gebläse ausreichend gekühlt. Das Metallgehäuse war seitlich perforiert, um die erwärmte Luft austreten zu lassen.

Auf diese Weise brannte der Höchstdruckbrenner nicht beim maximalen Innendruck, was sich günstig auf die Konstanz des Lichtstroms und die Lebensdauer auswirkte. Die von der Firma OSRAM angegebene Lebensdauer der Lampe von 200 Stunden wurde in der Regel um das Fünffache übertroffen.

4.3 Absorption der Wärmestrahlung

Ein großer Teil der von der Lampe emittierten Wärmestrahlung wurde von dem Wasser, das durch eine Durchflußküvette zwischen Lampe und Lichtfilter floß, absorbiert.

4.4 Küvettenhalter

Die Küvetten befanden sich in einem von Kühlwasser durchströmten Kupferblock, wodurch die Temperatur der Lösungen bei 25°C konstant gehalten wurde.

Ein eingebauter Rührmotor sorgte für die magnetische Rührung der Lösungen.

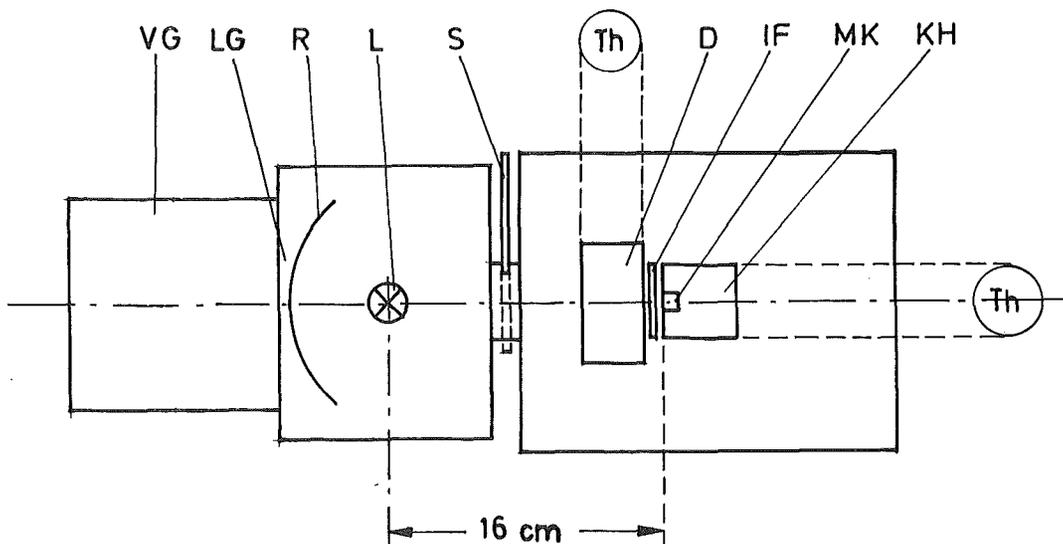


Abb. 4 : Schematische Darstellung der Belichtungsapparatur

VG : Ventilatorgehäuse	D : Durchflußküvette
LG : Lampengehäuse	IF : Interferenzfilter
R : Reflektor	MK : Meßküvette
L : Lampe	KH : Küvettenhalter mit Rührmotor
S : Schieber mit Spalt	Th : Thermostat

4.5 Belichtungsgefäße

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten wurden Quarzküvetten mit angeschmolzenem Kolben aus Pyrexglas benutzt (Abb. 5, Belichtungsgefäß A). Belichtungskolben B konnte nach der Entgasung an der verjüngten Stelle abgeschmolzen werden. Die Lösungen wurden in diesem Kolben belichtet, wenn die Konzentrationsabnahme der Ausgangsverbindung und die Konzentration der Produkte bei kleinen Umsätzen bestimmt werden sollten. Küvette C wurde zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs und Küvette D zur Bestimmung von Kohlenmonoxid verwendet.

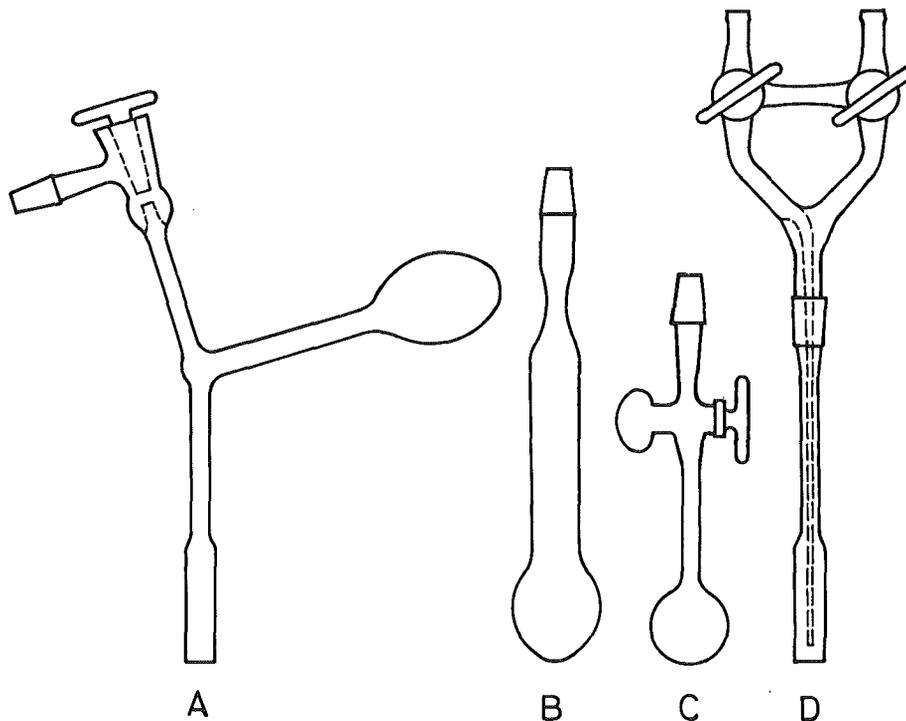


Abb. 5 : Belichtungsgefäße von 4 ml Volumen

- A : Quarzküvette mit angeschmolzenem Kolben aus Pyrexglas zur Entgasung der Lösungen mit Hilfe der Einfrier-Pump-Auftau-Technik
- B : Kolben aus Pyrexglas mit verjüngtem Hals zur Abschmelzung nach dem Entgasen
- C : Kolben aus Pyrexglas mit Hahn zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs
- D : Quarzküvette mit Begasungsrohr zur Bestimmung gebildeter Gase

4.6 Isolierung der Quecksilberlinie von 366 nm

Alle Proben wurden mit Licht der Wellenlänge 366 nm bestrahlt. Die Aussonderung dieser Wellenlänge geschah mit einem Interferenzfilter der Firma SCHOTT U.GEN.

Abb. 6 zeigt die Durchlässigkeit dieses Filters in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Abb. 7 gibt die spektrale Linienverteilung des verwendeten Brenners wieder.

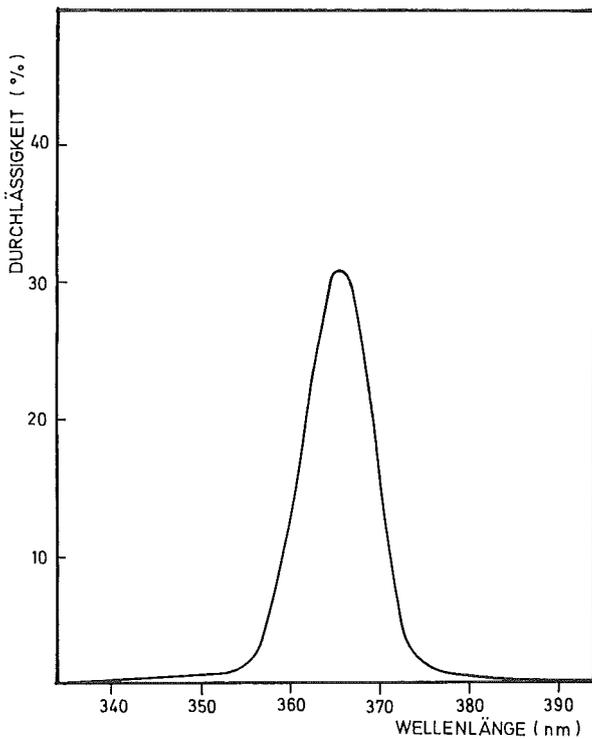


Abb. 6 :

Durchlässigkeit des verwendeten Interferenzfilters IL 365, Typ PIL in Abhängigkeit von der Wellenlänge

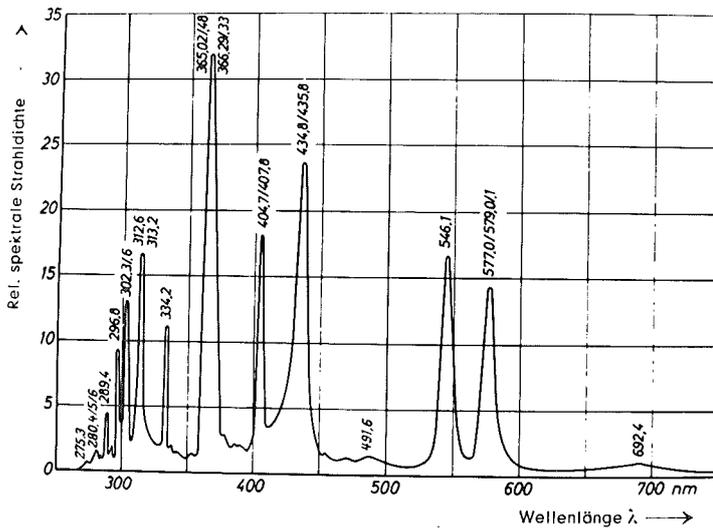


Abb. 7 :

Spektrale Linienverteilung der verwendeten Quecksilberlampe HBO 500 W (nach Angaben der Firma OSRAM)

5. Vorbereitung der Proben

5.1 Entgasungstechnik

Zur Herstellung sauerstofffreier Proben wurden die Lösungen durch mehrfaches Einfrieren-Abpumpen-Auftauen vom gelösten Sauerstoff befreit. Für die Entgasung konzentrierter Lösungen wurde flüssiger Stickstoff, für die Entgasung verdünnter Lösungen flüssiger Sauerstoff als Kältebad verwendet. Der Restdruck vor dem letzten Abpumpen betrug ca. $2 \cdot 10^{-5}$ Torr.

5.2 Begasung mit Sauerstoff

Zur Herstellung sauerstoffgesättigter Proben wurden die Lösungen etwa 5 Minuten mit Sauerstoff begast und der Küvettenhahn im Gasstrom geschlossen.

6. Gaschromatographie

Die bestrahlten Proben wurden auf verschiedenen Säulen, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind, chromatographiert. Zur Bestimmung von Kohlenmonoxid wurde Helium, zur Bestimmung aller übrigen Komponenten Stickstoff als Trägergas verwendet. Zur Bestimmung von α -Phenyl-benzoinmethyläther und Benzoesäure wurde ein Trägergasstrom von 80 ml/Min., in allen übrigen Fällen ein Trägergasstrom von 30 ml/Min. eingestellt. Die Retentionszeiten der Fraktionen sind bei der Beschreibung der einzelnen Substanzen mit angegeben: (s. Kap. III, 1., 2. und 10.)

Zur quantitativen Auswertung wurden mehrere Male jeweils 4 μ l Lösung injiziert und der Mittelwert der Peakhöhen bei symmetrischen Peaks bzw. der Mittelwert der Peakflächen bei unsymmetrischen Peaks als Maß für die Konzentration der untersuchten Komponente genommen⁴⁰⁾.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen betrug ± 2 %.

Tabelle 1 : Zusammenstellung der zur gaschromatographischen Bestimmung verwendeten Säulen

Säule	stationäre Phase	Belegung	Trägermaterial	Säulenmaterial	Säulendimensionen
A	Carbowax 20 M	3 %	Chromosorb W	Glas	1/8" x 6'
B	Nitrilsilikongummi	3 %	Chromosorb G	Glas	1/8" x 6'
C	FFAP	5 %	Chromosorb G	Glas	1/8" x 6'
D	SE 30	3 %	Chromosorb W	Stahl	1/8" x 6'
E	QF 1	3 %	Chromosorb G	Stahl	1/8" x 6'
F	OV 1	3 %	Chromosorb G	Glas	1/8" x 6'
G	Polypropylenglykol	3 %	Chromosorb W	Stahl	1/8" x 6'
H	Polyäthylenglykol	3 %	Chromosorb W	Stahl	1/8" x 6'
I	Poropak R	---	---	Stahl	1/8" x 6'
K	Squalan	5 %	Chromosorb G	Stahl	1/8" x 6'
L	Molekularsieb 5A	---	---	Stahl	1/4" x 6'
M	FFAP	10 %	Chromosorb W	Stahl	1/4" x 6'

Tabelle 2 : Retentionszeiten der durch GC/MS-Kopplungstechnik identifizierten Substanzen (Beschreibung der experimentellen Bedingungen s. Kap. III, 7.)

Substanz	Retentionszeit (Minuten)
Benzaldehyd	1,6
Phenol	2,0
Acetophenon	2,8
Benzoessäuremethylester	3,3
Benzaldehyddimethylacetal	3,8
Benzoessäureäthylester	5,8
Benzoessäure	6,5
Benzoessäureisopropylester	7,5
Desoxibenzoin	9,5
Dimethoxidiphenyläthan	14,0
Benzophenon	15,0
Benzoinmethyläther	15,7
Benzil	17,0

7. GC/MS-Kopplungstechnik

Als Kombinationseinheit diente ein VARIAN-AEROGRAPH 1700-Gaschromatograph und ein CH 5 VARIAN MAT-Massenspektrometer. Es wurde eine Glassäule (Innendurchmesser 2 mm, Länge 2 m), die mit OV1 (3 %) auf Chromosorb W belegt war, verwendet. Als Trägergas diente Helium (30 ml/Min.). Der Durchbruch der einzelnen Fraktionen wurde durch Messung des Totalionenstroms ermittelt. Die Starttemperatur betrug 90°C und nach 4 Minuten wurde mit einer Steigerungsrate von 8°/Min. bis zur Endtemperatur von 250°C aufgeheizt.

Dabei wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Retentionszeiten der einzelnen Komponenten erhalten.

8. Messung des Lichtstroms

Der Lichtstrom wurde durch chemische Aktinometrie mit Kalium-Eisen-(III)-Oxalat nach Parker und Hatchard⁴¹⁾⁴²⁾ jeweils zu Beginn und am Ende einer Meßreihe bestimmt. Für den molaren Extinktionskoeffizienten des Eisen-Phenanthrolinkomplexes bei 510 nm wurde ein Wert von $\epsilon_m = 1,08 \cdot 10^4$ l/Mol · cm erhalten⁴³⁾. Die Aktinometerlösung wurde in gleicher Position und in gleichen Küvetten wie die Benzoinätherlösungen vermessen.

Die emittierte Lichtintensität sank während einer durchschnittlichen Belichtungsperiode von ca. 10 Stunden nur geringfügig (s. Abb. 8).

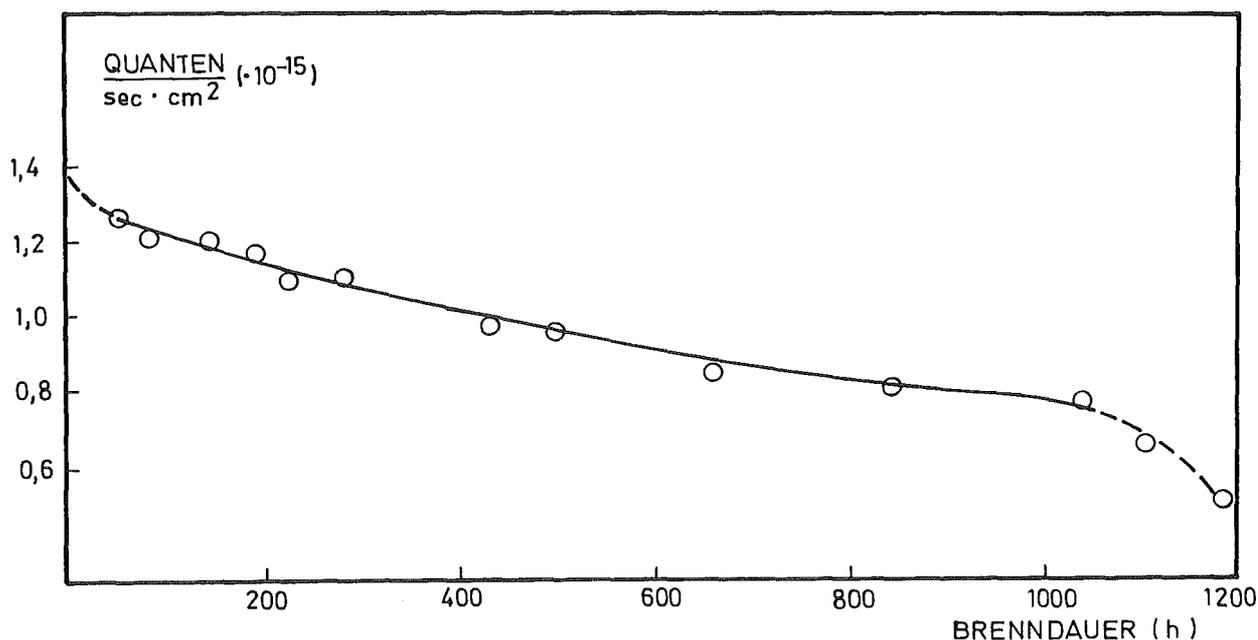


Abb. 8 : Intensität der verwendeten Quecksilberlampe HBO 500 W als Funktion der Brenndauer, ermittelt durch chemische Aktinometrie nach Parker und Hatchard⁴¹⁾⁴²⁾.

9. Bestimmung der Quantenausbeuten

9.1 Definition der Quantenausbeute

Die Quantenausbeute Φ wird folgendermaßen definiert ⁴⁴⁾:

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der chemisch reagierenden Moleküle in der Zeiteinheit}}{\text{Anzahl der absorbierten Quanten in der Zeiteinheit}}$$

Da bei photochemischen Reaktionen auch entstehende Produkte bei der eingestrahlten Wellenlänge Licht absorbieren können, haben Schläfer und Mitarb. ⁴⁵⁾ die Quantenausbeute genauer formuliert:

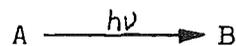
$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der umgesetzten Moleküle A in der Zeiteinheit}}{\text{Anzahl der von A absorbierten Quanten in der Zeiteinheit}}$$

Nach dieser Definition werden "wahre integrale Quantenausbeuten" ⁴⁶⁾ erhalten, die durch Messung endlicher Konzentrationsänderungen des Stoffes A und der vom photochemisch primär reagierenden Stoff A absorbierten Lichtmenge berechnet werden.

9.2 Konzentrierte Lösungen

9.2.1 Experimentelle Bedingungen

Zur Berechnung der Quantenausbeute für photochemische Reaktionen des Typs



haben Schläfer und Mitarb. ⁴⁵⁾ die Differentialgleichung a) abgeleitet, die die Absorption eingestrahlter Quanten durch das entstehende Produkt B ("innere Lichtfilterwirkung") berücksichtigt.

$$-\frac{dc_A}{dt} = \Phi \cdot Li \cdot \frac{\alpha_A c_A}{\alpha_A c_A + \alpha_B c_B} (1 - e^{-[(\alpha_A - \alpha_B) c_A + \alpha_B c_A^0] d}) \quad a)$$

t : Bestrahlungszeit

c_A^0 : Ausgangskonzentration von A zur Zeit $t_0 = 0$

c_A : Konzentration von A zur Zeit t

c_B : Konzentration von B zur Zeit t

Li : Quantenstromdichte der zur Zeit t einfallenden Strahlung

α : molarer natürlicher Extinktionskoeffizient ($\alpha = 2,3 \epsilon$)

ϵ : molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

d : Schichtdicke des Reaktionsraumes

Bei der Photolyse von Benzoinäthern in Lösung entstehen mehrere Produkte; es handelt sich also um eine Reaktion des Typs:



Mit Ausnahme von Benzil absorbieren jedoch die Photoprodukte praktisch kein Licht bei der eingestrahelten Wellenlänge. Die innere Lichtfilterwirkung wird also nur durch die Eigenabsorption des entstehenden Benzils verursacht, und die angegebene Differentialgleichung kann für die Berechnung der Quantenausbeute angewendet werden.

Die Gleichung a) vereinfacht sich bei Einhaltung von zwei Bedingungen:

Bedingung A : Totalabsorption

Bei vollständiger Absorption im Reaktionsraum kann die Exponentialfunktion b) in Gleichung a) vernachlässigt werden:

$$e^{-[(\alpha_A - \alpha_B) \cdot c_A + \alpha_B \cdot c_{A^0}]} d \ll 1 \quad \text{b)}$$

Diese Bedingung wird bei einer Anfangskonzentration von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol Benzoinäther und einem Umsatz von 10 % gut erfüllt. So erhält man mit $\epsilon_{\text{BMÄ}}^{366} = 38 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ und $\epsilon_{\text{Benzil}}^{366} = 57 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ für die Belichtung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Methanol einen Wert von $9,8 \cdot 10^{-4}$ für die Exponentialfunktion b).

Für die Belichtung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Benzol erhält man $\epsilon_{\text{BMÄ}}^{366} = 89 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ und $\epsilon_{\text{Benzil}}^{366} = 71 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ einen Wert von $4,8 \cdot 10^{-7}$ (vgl. Abb. 9)

Bedingung B : Bestimmung der Konzentrationsabnahme bei kleinem Umsatz

Bei kleinen Umsätzen, also kleinen Konzentrationen von B, gilt:

$$\frac{\alpha_A \cdot c_A}{\alpha_A \cdot c_A + \alpha_B \cdot c_B} \approx 1 \quad \text{c)}$$

Auch diese Bedingung wird bei einer Anfangskonzentration von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol Benzoinäther und einem Umsatz von 10 % gut erfüllt. Mit den obigen ϵ -Werten erhält man in sauerstofffreier methanolischer Lösung einen Wert von 0,976 und in sauerstofffreier benzolischer Lösung einen Wert von 0,966 für den Quotienten c). Die Abweichungen von 2,4 % und 3,4 % vom Idealwert 1 für den Ausdruck c) sind so geringfügig, daß sie vernachlässigt werden können.

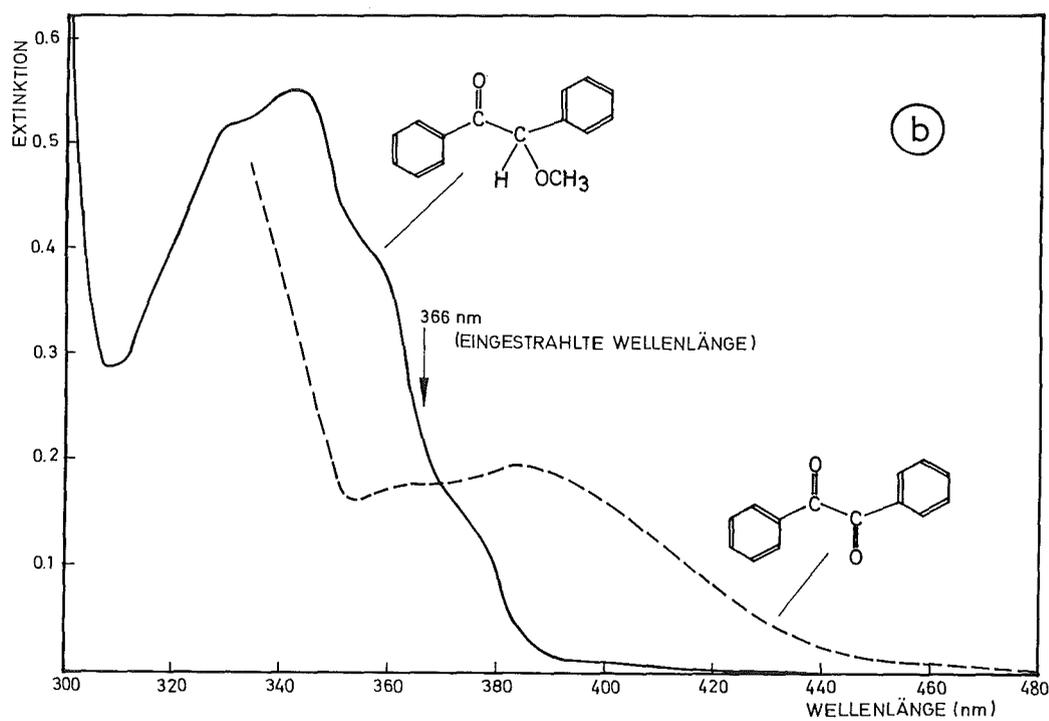
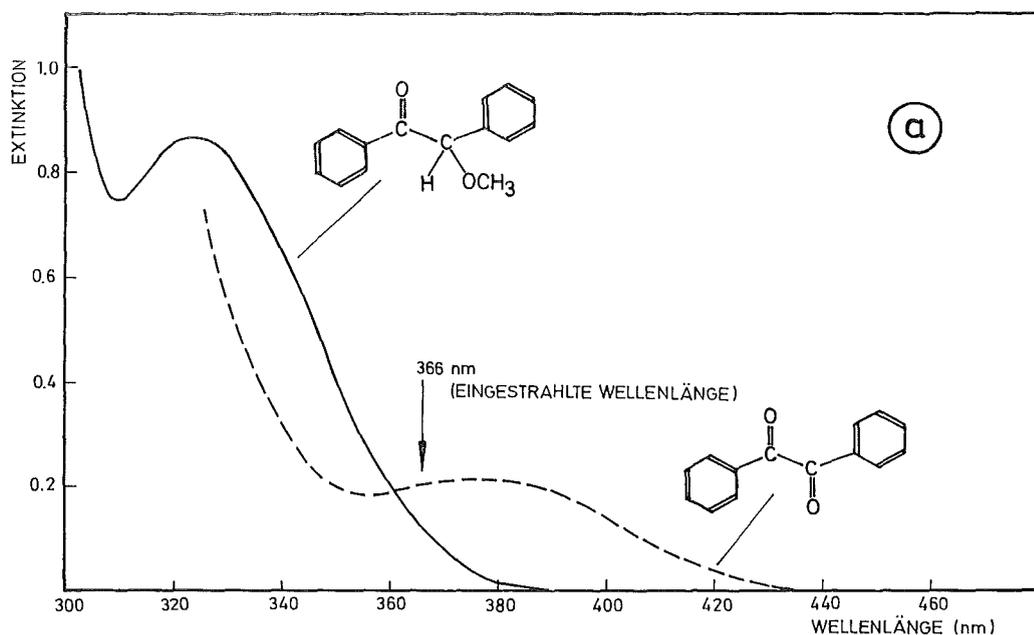


Abb. 9 : UV-Absorptionsspektren von Benzoinmethyläther und Benzil bei gleicher molarer Konzentration im Bereich der eingestrahlten Wellenlänge

(a) in Methanol ($c = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)

(b) in Benzol ($c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)

9.2.2 Bestimmung der umgesetzten Moleküle

Es wurden $5 \cdot 10^{-2}$ molare Lösungen belichtet, die bei einer Schichtdicke von 1 cm das gesamte einfallende Licht absorbierten. Der Umsatz des eingesetzten Stoffes wurde nach bestimmten Belichtungszeiten gaschromatographisch bestimmt und die Konzentration des belichteten Stoffes gegen die Zeit aufgetragen (s. Abb. 15).

9.2.3 Berechnung der Quantenausbeute

Bei Einhaltung der Bedingungen A und B (s. Kap. III, 9.2.1) konnten die Quantenausbeuten nach Gleichung d) berechnet werden.

$$\bar{\Phi} = \frac{\Delta N}{\bar{I}_l} \quad \text{d)}$$

ΔN : Anzahl der umgesetzten Moleküle pro sec

\bar{I}_l : mittlerer Quantenstrom pro sec

9.2.4 Fehlerbetrachtung

Aufgrund der Reproduzierbarkeit der Messungen des Stoffumsatzes und des Lichtstroms ist die Quantenausbeute mit einem Fehler von $\pm 5\%$ behaftet.

9.3 Verdünnte Lösungen

9.3.1 Experimentelle Bedingungen

Statistische Berechnungen⁴⁷⁾⁴⁸⁾ zeigen, daß photochemische Umsetzungen als Reaktionen 1. Ordnung zu betrachten sind, solange folgende Bedingungen eingehalten werden:

Bedingung A : Geringe Absorption bei der Belichtungswellenlänge

% Absorption $< 50\%$

d.h. $E_0 < 0,3$

Bedingung B : Zeitlich konstanter Lichtstrom und gleichmäßige Ausleuchtung der Küvette mit parallelem monochromatischem Licht.

Diese Bedingungen wurden bei kleinen Ausgangskonzentrationen und der verwendeten Belichtungsanordnung (s. Kap. III, 4.) erfüllt.

9.3.2 Bestimmung der umgesetzten Moleküle

Die Abnahme der Konzentration des eingesetzten Benzoinäthers wurde durch kontinuierliche Messung der Extinktion des kurzwelligen Maximums während der Photolyse bestimmt (s. Abb. 10).

9.3.3 Berechnung der Quantenausbeute

Die Quantenausbeute wurde nach der Formel e), die von Schulte-Frohlinde ⁴⁹⁾ abgeleitet wurde, berechnet.

$$\Phi = \frac{k \cdot N_L \cdot c_o \cdot V}{I_i \cdot f_{a_o} \cdot O} \quad e)$$

- k : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (sec^{-1})
- N_L : $6 \cdot 10^{23}$ Moleküle / Mol
- c_o : Ausgangskonzentration (Mol/ml)
- I_i : einfallender Lichtstrom (Quanten/ $\text{cm}^2 \text{sec}$)
- f_{a_o} : Absorptionsfaktor
- V : Volumen der Küvette (cm^3)
- O : Stirnseitenoberfläche der Küvette (cm^2)

Bei Verwendung von 1 cm-Küvetten sind die Zahlenwerte für Oberfläche und Volumen der Küvette gleich und fallen deshalb aus der Gleichung heraus.

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k wurde die Extinktion des Absorptionsmaximums zur Zeit t (E_t) um den konstanten Endwert der Extinktion (E_{oo}) verringert und logarithmisch gegen die Belichtungszeit aufgetragen (s. Abb. 10).

Aus der Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$$

berechnet.

Die Ausgangskonzentration c_o wurde aus der Anfangsextinktion bei der Meßwellenlänge (E_o) über die Beziehung

$$c_o = \frac{E_o}{\epsilon \lambda_m} \cdot \frac{1}{d}$$

erhalten.

Der Absorptionsfaktor fa_0 , der den Bruchteil des Lichtes angibt, der tatsächlich vom Küvetteninhalt absorbiert wird, wurde aus der Extinktion der Lösung bei der Belichtungswellenlänge λ_b^0 zur Zeit $t = 0$ nach dem Lambert-Beer-Gesetz berechnet:

$$\log \frac{1}{1-fa} = E$$

$$fa_0 = 1 - 10^{-E(\lambda_b^0)}$$

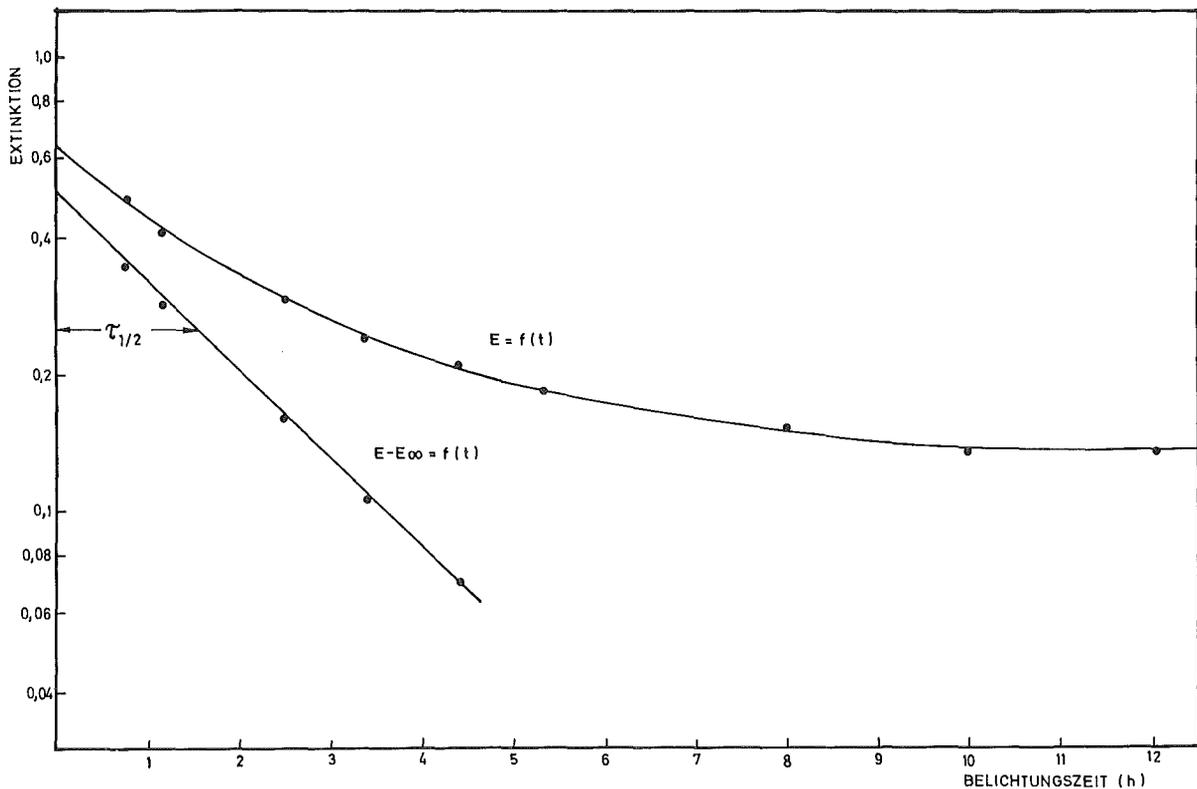


Abb. 10 : Graphische Darstellung der Funktion $\lg E = f(t)$ und $\lg (E_t - E_{\infty}) = f(t)$ zur Ermittlung der Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ der Zersetzung von Benzoinisopropyläther in sauerstofffreiem Methanol bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm ($c_0 = 6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l)

9.3.4 Fehlerbetrachtung

9.3.4.1 Rolle des Restsauerstoffs

In luftgesättigter methanolischer Lösung liegt eine Sauerstoffkonzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l vor⁵⁰⁾, die erfahrungsgemäß durch mehrfaches Abpumpen mit einer Quecksilberdiffusionspumpe auf mindestens 1 % reduziert werden kann. Da etwa 3,2 Mol Sauerstoff beim Umsatz von 1 Mol Benzoinäther verbraucht werden (s. Tab. 7), kann angenommen werden, daß der nicht abpumpbare Restsauerstoff bei einer Anfangskonzentration von $6 \cdot 10^{-5}$ Mol Benzoinäther/1 Methanol nach etwa 10 % Umsatz verbraucht ist.

Diese Abschätzung wurde durch die Analyse der Benzoessäureester in der belichteten Lösung bei verschiedenen Umsätzen bestätigt.

So wurden bei einer Anfangskonzentration von $6 \cdot 10^{-5}$ Mol Benzoinäthyläther/1 Methanol nach einem Umsatz von 20 % Benzoessäuremethylester und Benzoessäureäthylester im Verhältnis 2:1 gefunden. Bei einem Umsatz von 50 % vergrößerte sich das Verhältnis auf 5:1. Ab einem Umsatz von ca. 20 % wurde also kein weiterer Benzoessäureäthylester sondern nur noch Benzoessäuremethylester gebildet, da bis dahin der Restsauerstoff aufgebraucht war (vgl. Kap. IV, 3.3).

Da der nicht abpumpbare Sauerstoff zu Beginn der Belichtung in den chemischen Mechanismus eingreift und in Anwesenheit von Sauerstoff eine größere Quantenausbeute als in Abwesenheit von Sauerstoff gemessen wird (s. Tab. 8), erhält man bei kleinen Umsätzen eine etwas zu große Geschwindigkeitskonstante k . Der hierdurch auftretende Fehler fällt jedoch nur wenig ins Gewicht, da die Funktion $\log(E_t - E_{\infty}) = f(t)$ über einen großen Zeitraum graphisch dargestellt wurde und einen guten geradlinigen Verlauf ergab (s. Abb. 10).

9.3.4.2 Systematischer Fehler

Über die Messung der Geschwindigkeitskonstanten k gelangte ein systematischer Fehler in Gleichung e), weil k durch Konzentrationsbestimmung mittels Extinktionsmessung erhalten wurde. Hierbei wurde zur Voraussetzung gemacht, daß sich sowohl die Extinktion E als auch der Absorptionsfaktor f_a zeitlich linear ändern. Nach dem Lambert-Beer-Gesetz ist das aber auch bei kleinen Extinktionen nicht der Fall:

$$f_a = 1 - 10^{-E}$$

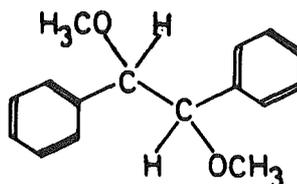
Dieser Fehler ist jedoch bei den in dieser Arbeit auftretenden Absorptionsfaktoren ($0,008 < f_a < 0,05$) so klein, daß auf eine Fehlerkorrektur verzichtet werden konnte.

Aus der Reproduzierbarkeit der Messungen ergibt sich eine relative Genauigkeit der Quantenausbeuten von $\pm 5\%$.

10. Produktanalyse

10.1 Isolierte Produkte

10.1.1 1,2-Dimethoxy-1,2-diphenyläthan



- Schmelzpunkt : 140°C (Lit: $140\text{-}142^{\circ}\text{C}$ ²³), weiße Kristalle
- Photolyse und Isolierung : In einer Tauchlampenapparatur ²⁰) wurden 0,5 l einer $3 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösung von Benzoinmethyläther in Methanol zu etwa 80 % umgesetzt. Als Filter wurde eine wässrige Kupfersulfatlösung ⁵¹) verwendet, die gleichzeitig zur Kühlung der Quecksilberlampe diente. Die Benzoinätherlösung wurde während der Belichtung mit Reinstickstoff begast, um eine gute Durchmischung der Lösung zu gewährleisten und um den gelösten Sauerstoff zu verdrängen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verblieb ein dünnflüssiges Öl, aus dem sich über Nacht weiße Kristalle abschieden, die aus Methanol umkristallisiert wurden.
- IR-Spektrum : $\nu_{\text{R-O-R}} = 1105 \text{ cm}^{-1}$ (KBr)
- PMR-Spektrum : $\tau = 7,01$ Singulett (6H, CH_3O)
 $\tau = 5,97$ Singulett (2H, H-C)
 $\tau = 2,86$ Singulett (10 H, arom.)
(Lösungsmittel: CCl_4 , innerer Standard: TMS)

Massenspektrum : s. Abb. 11

Vergleichssubstanz : Die Verbindung wurde nach einer Vorschrift von R. Kuhn und Mitarb. ⁵²⁾ durch Methylierung von Hydrobenzoin (EGA) mit Methyljodid und Silberoxid in Dimethylformamid synthetisiert.

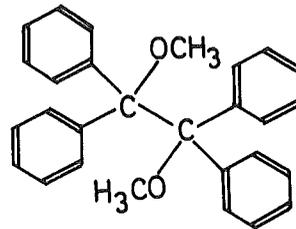
Stereochemische

Zuordnung : Im Gaschromatogramm (s. Tab. 2) der belichteten Probe zeigten sich bei sehr hoher Auflösung zwei eng zusammenliegende Peaks gleicher Intensität und mit gleichem Massenspektrum (s. Abb. 11). Es wurde also offensichtlich das Diastereomergemisch (racem und meso, 1:1) gebildet. Bei der Isolierung wurde jedoch nur ein Produkt mit den gleichen Daten der Vergleichssubstanz erhalten. Aufgrund des Schmelzpunktes ⁵³⁾ und des einheitlichen PMR-Spektrums ²¹⁾ wurde das isolierte Produkt als meso-1,2-Dimethoxy-1,2-diphenyläthan identifiziert.

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung ($R_t = 3,5$ Min., Säule C, Säulentemperatur 230°C)

10.1.2 1,2-Dimethoxy-tetraphenyläthan



Schmelzpunkt : 155°C (Zers.), (Lit: Zersetzung beim Erhitzen über 100°C ⁵⁴⁾), weiße Kristalle

Photolyse und

Isolierung : 0,5 l einer $3 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösung von α -Phenyl-benzoinmethyläther in Methanol wurden in der beschriebenen Tauchlampen-apparatur ²⁰⁾ bis zu einem Umsatz von etwa 60 % umgesetzt.

Die belichtete Lösung wurde eingengt, in Chloroform aufgenommen und auf präparativen Kieselgelplatten eluiert (Laufmittel: 2 n-Hexan/1 Äther).

Die Zone bei $R_f = 0,8$ wurde abgekratzt und in Äther suspendiert. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert.

IR-Spektrum : $\nu_{R-O-R} = 1075 \text{ cm}^{-1}$ (KBr)

PMR-Spektrum : $\tau = 7,06$, Singulett (6H, CH_3O)
 $\tau = 3,00$, Singulett (20 H, arom.)
(Lösungsmittel: CCl_4 , innerer Standard: TMS)

Massenspektrum :

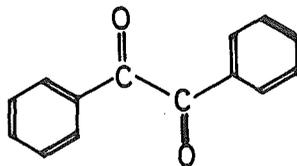
m/e	51	77	105	165	167	182	197	198	(kein M^+)
relat. Int.	20	60	100	10	10	24	60	14	

Vergleichssubstanz : Die spektroskopischen Daten der isolierten Verbindung stimmten mit denen einer Vergleichssubstanz, die uns freundlicherweise von der Firma BAYER zur Verfügung gestellt wurde, überein.

Quantitative

Bestimmung : gravimetrisch

10.1.3 Benzil



Schmelzpunkt : 93°C (Lit: 95°C), hellgelbe Kristalle

Photolyse und

Isolierung

: Drei Ansätze von je 50 ml $5 \cdot 10^{-2}$ molarer Lösung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Benzol wurden zu etwa 30 % umgesetzt und nach der Belichtung vereinigt. Das Photolysegemisch wurde eingeengt, in Chloroform aufgenommen und zweimal auf präparativen Kieselgelplatten eluiert. (Laufmittel: 97 Petroläther 50-70°C/3 Methanol, $R_f = 0,6$)

Die Benzilzone wurde noch einmal auf Kieselgelplatten eluiert (Laufmittel: 74 Petroläther/10 Methanol/10 n-Hexan/6 Essigester).

Die abgekratzte Zone wurde in Äther suspendiert und filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Äthanol umkristallisiert.

IR-Spektrum

: identisch mit dem IR-Spektrum einer authentischen Probe

$$\nu_{C=O} = 1690 \text{ cm}^{-1}$$

(Lösungsmittel: CHCl_3)

Massenspektrum

: (GC/MS-Kopplungstechnik)

m/e	51	77	78	105	106	210
relat. Int.	19	23	4	100	9	1

Retentionszeit

: s. Tab. 2

Vergleichssubstanz

: MERCK

Quantitative

Bestimmung

: Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung ($R_t = 15$ Min., Säule C, Säulentemperatur 230°C)

10.1.4 Benzoessäure

Schmelzpunkt

: 120°C (Lit: 121°C), weiße Kristalle

Photolyse und

Isolierung

: In der beschriebenen Tauchlampenapparatur²⁰⁾ wurden 0,5 l einer $3 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösung

von Benzoinmethyläther in Methanol unter Sauerstoff zu etwa 30 % umgesetzt. Die belichtete Lösung wurde eingeeengt, in Äther aufgenommen und mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung aufgeschüttelt. Dann wurde angesäuert, mit Äther extrahiert, neutralisiert und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert.

IR-Spektrum : identisch mit dem Spektrum einer authentischen Probe

$$\nu_{\text{OH}} = 3050 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{breit})$$

$$\nu_{\text{C=O}} = 1690 \text{ cm}^{-1}$$

(Lösungsmittel: CCl_4)

Massenspektrum : s. Kap. III, 10.2.5

Quantitative

Bestimmung : s. Kap. III, 10.2.5

10.1.5 Polymerer Anteil

Photolyse und

Isolierung : Drei Ansätze von je 50 ml $5 \cdot 10^{-2}$ molarer Benzoinmethylätherlösung in sauerstofffreiem Methanol wurden zu 10 % umgesetzt und nach der Belichtung vereinigt. Das Photolysegemisch wurde eingeeengt und auf präparativen Kieselgelplatten eluiert (Laufmittel: 3 n-Hexan/1 Äther). Die Zone am Start wurde ein weiteres Mal eluiert (Laufmittel: 2 n-Hexan/1 Äther). Die abgekratzte Startzone wurde in Äther suspendiert, filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand, ein gelbes Öl, konnte nicht identifiziert werden.

IR-Spektrum : $\nu = 3530 \text{ cm}^{-1}$

$$\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu = 1100 \text{ cm}^{-1}$$

(Lösungsmittel: CCl_4)

UV-Absorption : $\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$

GC-Analyse : Das Öl ergab zwischen 100 und 230°C Säulentemperatur keine Peaks.

Quantitative

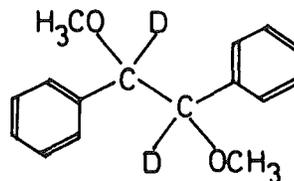
Bestimmung : gravimetrisch

10.2 Durch GC/MS-Kopplungsanalyse identifizierte Produkte

Die massenspektrometrischen Daten der undeuterten Verbindungen und der deuterierten Benzaldehyde wurden mit denen authentischer Proben oder mit den Angaben aus der Literatur⁵⁵⁾ verglichen. Die Massenspektren der übrigen deuterierten Verbindungen wurden durch analoge Fragmentierungen der entsprechenden undeuterten Verbindungen analysiert.

10.2.1 Deuterierte Benzylidimere

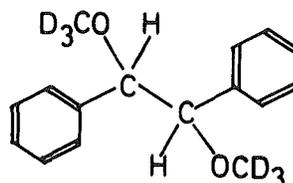
1,2-Dideutero-1,2-dimethoxy-1,2-diphenyläthan



Massenspektrum : s. Abb. 11

Retentionszeit : s. Tab. 2

1,2-Dimethoxy-(d₆)-1,2-diphenyläthan

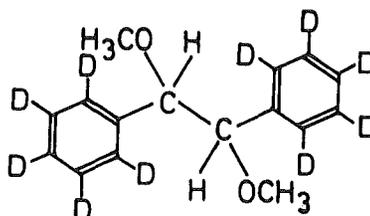


Massenspektrum :

m/e	39	51	77	78	79	92	93	94	105	124	125	(kein M ⁺)
relat.Int.	3	7	18	8	4	3	6	4	7	100	28	

Retentionszeit : s. Tab. 2

1,2-Dimethoxy-1,2-diphenyl-(d₁₀)-äthan



Massenspektrum :

m/e	54	80	81	82	95	96	110	125	126	127	(kein M ⁺)
relat.Int.	8	11	23	24	16	17	18	22	100	24	

Retentionszeit : s. Tab. 2

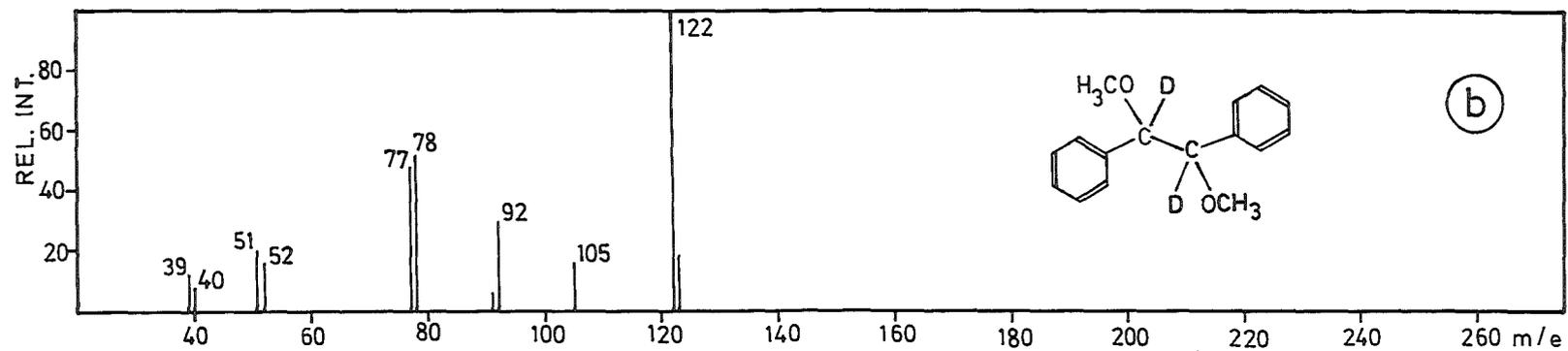
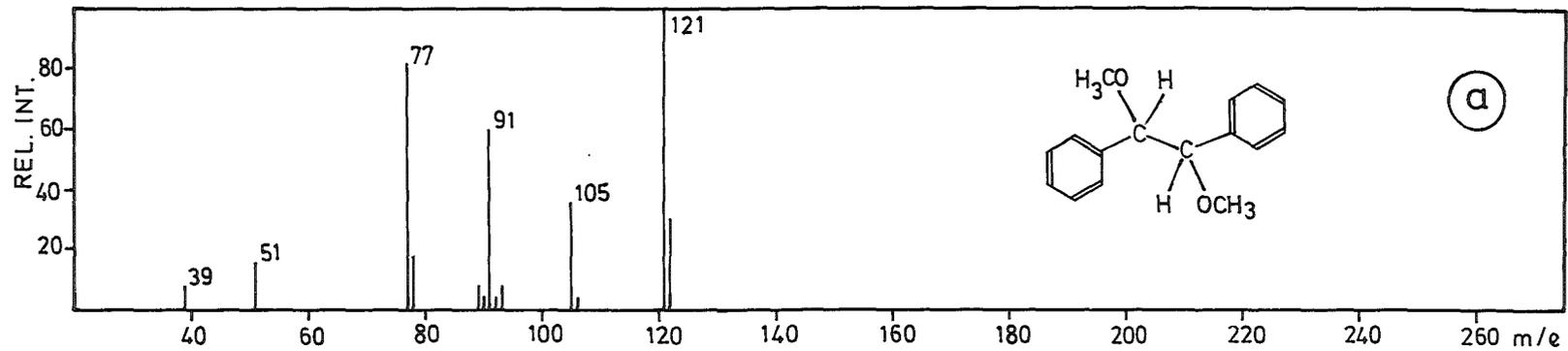


Abb. 11 : Massenspektren von (a) Dimethoxydiphenyläthan

(b) 1,2-Dideutero-1,2-dimethoxy-1,2-diphenyläthan

10.2.2 Benzoessäureester

Benzoessäuremethylester

Massenspektrum	:	m/e	39	50	51	77	78	105	106	136
		relat.Int.	16	44	54	100	12	47	9	37

Retentionszeit : s. Tab. 2

Vergleichs-

substanz : MERCK

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung ($R_t = 6$ Min., Säule C, Säulentemperatur 140°C)

Benzoessäureäthylester

Massenspektrum	:	m/e	39	50	51	77	78	105	106	122	123	150
		relat.Int.	3	8	20	62	8	100	16	44	5	19

Retentionszeit : s. Tab. 2

Vergleichs-

substanz : MERCK

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung ($R_t = 7$ Min., Säule C, Säulentemperatur 140°C)

Benzoessäureisopropylester

Massenspektrum	:	m/e	39	43	51	59	77	78	105	106	122	123	164
		relat.Int.	3	11	12	22	38	9	100	16	28	44	22

Retentionszeit : s. Tab. 2

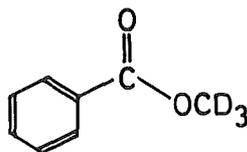
Vergleichssub-

stanz : Dieser Ester wurde durch Veresterung von Benzoesäure mit Isopropanol und Schwefelsäure als Katalysator gewonnen ⁵⁶⁾.

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung ($R_t = 6,5$ Min., Säule C, Säulentemperatur 140°C)

Benzoessäuremethyl-(d₃)-ester

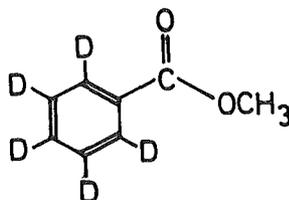


Massenspektrum :

m/e	39	50	51	77	78	105	106	139	140
relat.Int.	14	30	71	88	12	100	9	24	5

Retentionszeit : s. Tab. 2

Pentadeutero-benzoessäuremethylester



Massenspektrum :

m/e	52	54	77	82	105	110	121	122	141
relat.Int.	40	100	8	90	3	80	62	16	20

Retentionszeit : s. Tab. 2

10.2.3 Benzaldehyde

Benzaldehyd

Massenspektrum :

m/e	39	50	51	52	77	78	105	106	107
relat.Int.	42	24	94	28	100	26	82	84	7

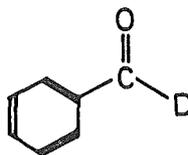
Retentionszeit : s. Tab. 2

Vergleichssubstanz: MERCK

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung ($R_t = 3,5$ Min., Säule C, Säulentemperatur 140°C)

α -Deutero-benzaldehyd



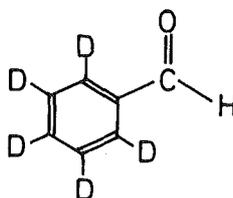
Massenspektrum :

m/e	39	50	51	52	77	78	79	105	106	107	108
relat.Int.	20	56	100	34	98	16	17	58	5	60	6

Retentionszeit : s. Tab. 2

Vergleichssubstanz : α -Deutero-benzaldehyd wurde durch Reduktion von Benzil mit Lithiumaluminiumdeuterid (99 %, MERCK) und Spaltung des Dihydrobenzoin mit Bleitetraacetat gewonnen ⁵⁷⁾. Das Produkt wurde infrarot- und massenspektroskopisch identifiziert ⁵⁷⁾.

Pentadeutero-benzaldehyd



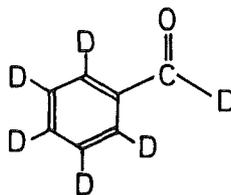
Massenspektrum :

m/e	52	53	54	55	81	82	83	110	111
relat.Int.	20	8	38	9	16	100	20	97	88

Retentionszeit : s. Tab. 2

Vergleichssubstanz : MERCK (Deuterierungsgrad 99 %)

Hexadeutero-benzaldehyd



Massenspektrum :

m/e	38	40	42	52	54	82	84	110	111	112	113
relat.Int.	12	20	38	62	100	58	13	46	6	35	5

Retentionszeit : s. Tab. 2

Vergleichssubstanz : Der vollständig deuterierte Benzaldehyd wurde durch Oxidation von Dekadeuterobenzoin (s. Kap. III, 1.10) zu Dekadeuterobenzil und anschließende Behandlung mit Lithiumaluminiumdeuterid und Bleitetraacetat hergestellt (s.o.).

10.2.4 Benzaldehydacetale

Benzaldehyddimethylacetal

Massenspektrum :

m/e	39	51	75	77	91	105	121	122	151	152
relat.Int.	5	16	18	44	19	20	100	14	2	4

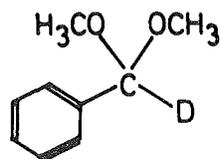
Retentionszeit : s. Tab. 2

Vergleichssubstanz: Das Acetal wurde durch HCl-katalysierte Reaktion von Benzaldehyd und Methanol gewonnen⁵⁸⁾. Das Produkt enthielt noch etwa 20 % Ausgangsverbindung (GC), konnte aber durch das eindeutige Massenspektrum (GC/MS-Kopplung) identifiziert werden.

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung ($R_t = 4$ Min., Säule C, Säulentemperatur 140°C)

α -Deutero-benzaldehyddimethylacetal



Massenspektrum :

m/e	39	48	50	51	52	76	77	78	90	91	92	105	121	122	123	151	153
relat.Int.	22	30	35	80	36	28	82	50	12	20	36	40	10	100	10	2	3

Retentionszeit : s. Tab. 2

10.2.5 Benzoesäuren

Benzoesäure

Massenspektrum :

m/e	50	51	52	74	76	77	78	105	106	122	123
relat.Int.	36	48	10	12	8	82	10	100	10	74	8

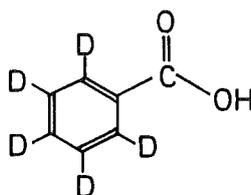
Retentionszeit : s. Tab. 2

Vergleichssubstanz: MERCK

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung ($R_t = 1,5$ Min., Säule B, Säulentemperatur 160°C)

Pentadeutero-benzoesäure



Massenspektrum :

m/e	52	54	81	82	83	109	110	127	128
relat.Int.	34	66	14	94	17	30	100	84	11

Retentionszeit : s. Tab. 2

10.2.6 Aromatische Ketone

Benzophenon

Massenspektrum :

m/e	39	50	51	77	105	106	181	182	183
relat.Int.	5	9	92	100	89	8	9	53	8

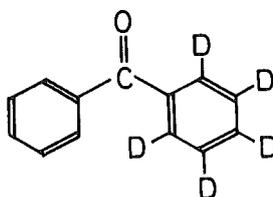
Retentionszeit : s. Tab. 2

Vergleichssubstanz : MERCK

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung ($R_t = 16$ Min., Säule A, Säulentemperatur 140°C)

Pentadeutero-benzophenon



Massenspektrum :

m/e	39	51	54	77	82	83	105	106	110	111	187	188
relat.Int.	10	92	92	100	92	13	74	13	70	13	33	9

Retentionszeit : s. Tab. 2

Desoxibenzoin

Massenspektrum :

m/e	51	65	77	78	91	92	105	106	119	121	196	197
relat.Int.	13	17	70	14	43	9	100	24	61	30	42	11

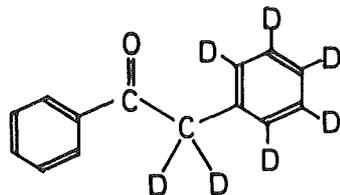
Retentionszeit : s. Tab. 2

Vergleichssubstanz : MERCK

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung ($R_t = 7,5$ Min., Säule D, Säulentemperatur 180°C)

Heptadeutero-desoxibenzoin



Massenspektrum :

m/e	39	51	54	65	70	77	82	91	98	105	121	126	203
relat.Int.	9	28	12	10	36	100	10	18	40	78	28	41	12

Retentionszeit : s. Tab. 2

Acetophenon

Massenspektrum :

m/e	39	43	50	51	63	65	77	78	105	106	120	121
relat.Int.	35	80	50	100	8	5	74	9	64	7	46	5

Retentionszeit : s. Tab. 2

Vergleichssubstanz : MERCK

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung ($R_t = 8$ Min., Säule E, Säulentemperatur 100°C)

10.2.7 Phenol

Massenspektrum :

m/e	39	40	47	55	65	66	94	95
relat.Int.	21	14	6	12	26	30	100	8

Retentionszeit : s. Tab. 2

Vergleichssubstanz : MERCK

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung ($R_t = 3$ Min., Säule A, Säulentemperatur 140°C)

10.2.8 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid konnte durch gaschromatographischen Vergleich der Retentionszeiten und in einem getrennten Arbeitsgang durch das Massenspektrum identifiziert werden.

Photolyse : Für die gaschromatographische Bestimmung wurde die methanolische Lösung von Benzoinmethyläther in Belichtungsgefäß D (s. Abb. 5) über das angeschmolzene Begasungsrohr mit Sauerstoff begast und nach Schließung der beiden Dreiwegehähne belichtet.

Für die massenspektrometrische Analyse des gebildeten Kohlenmonoxids wurde die gleiche Lösung in Belichtungsgefäß A (s. Abb. 5) mit Sauerstoff begast und belichtet.

Gaschromatographische Bestimmung : Das gebildete Kohlenmonoxid wurde nach der Methode von Kecki und Wincel ⁵⁹⁾ bestimmt. Über das Dreiwegehahnsystem von Gefäß D wurden die Gase aus der Küvette in die Säule des Gaschromatographen (Fraktometer 116 E, PERKIN-ELMER) eingespült, wobei die Lösung kräftig gerührt wurde, um einer Peakverbreiterung entgegenzuwirken.

Zur quantitativen Auswertung wurde die Peakfläche der belichteten Probe mit der eines geeichten Volumens von Kohlenmonoxid verglichen.

($R_t = 10$ Min., Säule L, Säulentemperatur 43°C)

Massenspektrometrische Analyse : Die belichtete Lösung wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren und die Gase über der Lösung in den Vorratsbehälter des Massenspektrometers (MAT, Modell GD 150) eingelassen.

Anschließend wurde das Massenspektrum aufgenommen und die Beiträge der übrigen Komponenten (Sauerstoff, Wasser, Stickstoff, Methanol) zum Massenspektrum des Kohlenmonoxids nach der Subtraktionsmethode ⁶⁰⁾ eliminiert. Auf diese

Weise wurde ein Spektrum erhalten, das gut mit dem Massenspektrum einer authentischen Probe übereinstimmte.

m/e	12	16	28
relat. Int.	8	5	100

Vergleichssubstanz : MESSER GRIESHEIM

10.3 Durch Vergleich der Retentionszeiten identifizierte Produkte

10.3.1 Aceton

Retentionszeit₁ : 1,5 Min. (Säule G, Säulentemperatur 80°C)

Retentionszeit₂ : 2,0 Min. (Säule H, Säulentemperatur 80°C)

Vergleichssubstanz: MERCK

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung (R_t: s.o.)

(Die Acetonpeaks lagen auf beiden Säulen vor dem Lösungsmittelpeak und konnten deshalb gut ausgewertet werden.)

10.3.2 Methylbenzyläther

Retentionszeit₁ : 1,8 Min., (Säule A, Säulentemperatur 110°C)

Retentionszeit₂ : 2,4 Min. (Säule C, Säulentemperatur 140°C)

Retentionszeit₃ : 0,8 Min. (Säule F, Säulentemperatur 100°C)

Vergleichssubstanz: Methylbenzyläther wurde aus Benzylchlorid und Natriummethylat gewonnen ⁶¹⁾.

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung.

10.3.3 Benzol

Retentionszeit₁ : 23 Min. (Säule J, Säulentemperatur 160°C)

Retentionszeit₂ : 8 Min. (Säule K, Säulentemperatur 35°C)

Vergleichssubstanz: MERCK

Quantitative

Bestimmung : Vergleich der Peakflächen (GC) der belichteten Probe und einer Eichlösung (R_t: s.o.).

10.4 Peroxide und Formaldehyd

10.4.1 Gesamtperoxid

Ein aliquoter Teil der frisch belichteten methanolischen Lösung wurde nach Zugabe von Eisessig und Kaliumjodid unter Stickstoff mit Thiosulfat titriert ⁶²⁾. Die Photometrische Bestimmung nach Hochanadel ⁶³⁾ durch Messung des Absorptionsmaximums von J_3^- ($\lambda_{\max} = 353 \text{ nm}$, $\epsilon_m = 2,6 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$) führte zum gleichen Ergebnis.

Durch erneute Bestimmung des Peroxidgehaltes nach mehreren Tagen wurde ein Absinken auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes gemessen (s. Abb. 12).

10.4.2 Wasserstoffperoxid

Die Bestimmung von Wasserstoffperoxid wurde photometrisch nach Eisenberg ⁶⁴⁾ mit $TiOSO_4/H_2SO_4$ -Reagenz ($\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$, $\epsilon_m = 720 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$) durchgeführt. (Durch Blindversuche wurden Störungen der Messung durch andere Komponenten der Lösung ausgeschlossen.)

Die erhaltenen Werte blieben auch nach langem Stehenlassen der Lösung konstant.

In Parallelbestimmungen durch Titration mit Cer-IV-sulfat und Ferroinindikator ⁶⁵⁾⁶⁶⁾ wurden nahezu die gleichen Werte erhalten.

10.4.3 Formaldehyd

Die im geschlossenen Gefäß belichtete methanolische Lösung wurde auf -80°C gekühlt, um die Löslichkeit des gebildeten Formaldehyds in der Lösung zu erhöhen. Danach wurden 5 ml entnommen und mit 5 μl Schwefelsäure angesäuert, um den gelösten Formaldehyd vollständig in Formaldehyddimethylacetal zu überführen. Dann wurde in zwei mit Methanol von -80°C gefüllte Vorlagen und eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle im Vakuum destilliert. Das gesamte Destillat wurde auf 50 ml mit Methanol aufgefüllt und das Formaldehyddimethylacetal nach einer modifizierten Methode von Bricker und Vail ⁶⁷⁾ bestimmt. Zu diesem Zweck wurden 1 ml des Destillats mit 0,5 ml Methanol verdünnt und mit 1 ml einer 10%igen Lösung von Chromotropsäure (MERCK) versetzt. Danach wurden 5 ml Schwefelsäure zugegeben und auf 10 ml mit Wasser aufgefüllt. Nach dem Abkühlen wurde die Absorption bei 570 nm gemessen.

Da die Literaturwerte des molaren Extinktionskoeffizienten für den entstehenden Farbkomplex voneinander abweichen, wurde eine Eichung mit einer Formaldehydlösung (MERCK) durchgeführt. Es wurde ein Extinktionskoeffizient von $1,60 \cdot 10^4$ l/Mol \cdot cm ermittelt.

Durch Vergleich des Peroxidgehalts vor der Destillation und im Destillationsrückstand ergab sich kein Unterschied. Die Messung wurde also nicht dadurch verfälscht, daß während der Destillation Methanol zu Formaldehyd oxidiert wurde.

Die Messung von Formaldehyd wurde mehrere Tage nach Belichtungsende wiederholt, worauf sich ein Anstieg der Konzentration ergab, der darauf zurückzuführen ist, daß durch Zersetzung von Persäure in Methanol Formaldehyd gebildet wurde⁶⁸⁾ (s. Abb. 12).

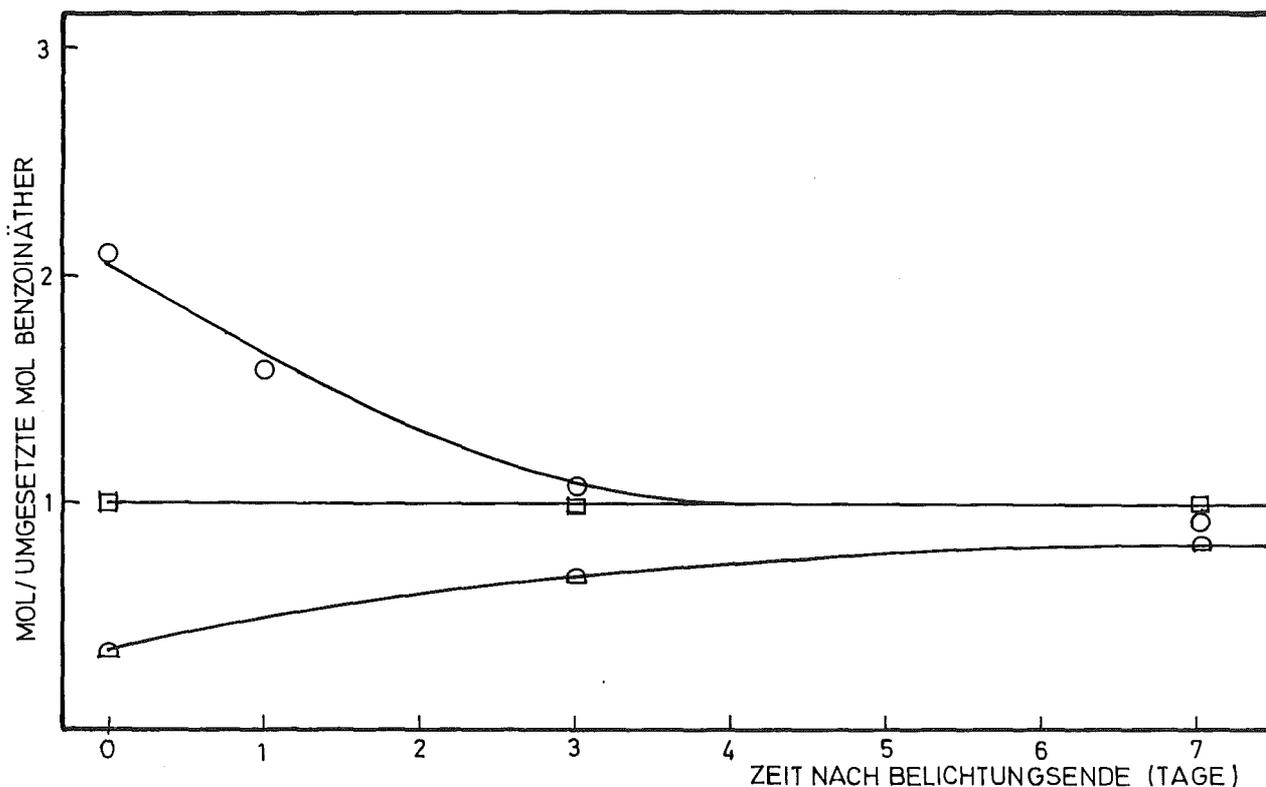


Abb. 12 : Konzentrationsänderung von Gesamtperoxid (O), Wasserstoffperoxid (□) und Formaldehyd (△) einer in sauerstoffgesättigtem Methanol belichteten Lösung von Benzoinmethyläther in Zeitabständen nach Belichtungsende.

10.5 Säuren und Persäuren

10.5.1 Titration mit Farbindikator

Durch Titration der in Gegenwart von Sauerstoff belichteten methanolischen Lösung von Benzoinmethyläther bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator wurden insgesamt 2,8 Säureäquivalente/l Mol verbrauchte Benzoinäther gefunden (s. Tab. 7).

10.5.2 Gaschromatographische Bestimmungen

Durch gaschromatographische Analyse wurden 0,94 Mol Benzoesäure/l Mol umgesetzte Benzoinäther erhalten (s. Tab. 7 und Kap. III, 10.2.5).

Ameisensäure konnte als Ameisensäuremethylester durch Vergleich der Retentionszeit nachgewiesen werden ($R_t = 1,5$ Min., Säule C, Säulentemperatur 70°C). Zu diesem Zweck wurde die belichtete Lösung mit wenig Schwefelsäure angesäuert und nach einer Stunde der entstandene Ameisensäureester bestimmt.

Auf diese Weise wurde ein Wert von 1,8 Mol Ameisensäure/l Mol umgesetzte Benzoinäther ermittelt (vgl. Tab. 7, Summe von Ameisensäure und Perameisensäure!).

Die Summe der gaschromatographisch bestimmten Benzoesäure- und Ameisensäureäquivalente (2,74 Mol/l Mol umgesetzte Benzoinäther) stimmt also mit dem Titrationsergebnis (s. Kap. III, 10.5.1) gut überein.

10.5.3 Potentiometrische Titration

Durch potentiometrische Titration der in Anwesenheit von Sauerstoff belichteten methanolischen Lösung mit Hilfe einer Glaselektrode (INGOLD, $p_{\text{H}}^{\text{O-12}}$) wurde eine Titrationskurve mit zwei Wendepunkten erhalten (s. Abb. 13). In dem Photolysegemisch befinden sich also zwei Säuren mit verschiedenen p_{K} -Werten.

Tabelle 3 : Vergleich der p_K -Werte von Säuren in Wasser und in Methanol, erhalten durch Titration mit wässriger Natronlauge

Säure	p_K (Methanol)	p_K (Wasser) ⁶⁹⁾⁷⁰⁾
Benzoessäure	6,5	4,2
Ameisensäure	5,7	3,6
Perbenzoessäure	9,6	7,9
Perameisensäure		7,1

Der p_K -Wert der ersten Titrationsstufe (s. Abb. 13) stimmt gut mit dem p_K -Wert von Ameisensäure (s. Tab. 3) überein.

Beim Vorliegen von Perbenzoessäure in der belichteten Lösung sollte der p_K -Wert der zweiten Stufe 9,6 betragen, gefunden wurde jedoch nur ein Wert von 8,5. Da die Titration einer Testmischung aller nachgewiesenen Komponenten (Perbenzoessäure, Ameisensäure, Benzoesäuremethylester, Benzaldehyd, Benzaldehyddimethylacetal, Wasserstoffperoxid, Formaldehyd) ebenfalls einen p_K -Wert von 8,5 für die zweite Stufe ergab, wird die Titration von Perbenzoessäure im Photolysegemisch vermutlich durch die Anwesenheit der übrigen Stoffe gestört. (Wurden die nachgewiesenen Produkte einzeln einer methanolischen Lösung von Perbenzoessäure zugegeben und anschließend der p_K -Wert der Perbenzoessäure in der Mischung bestimmt, wurde jeweils der erwartete Wert von 9,6 erhalten.)

Das Vorliegen von Persäuren wurde dadurch bestätigt, daß durch Zugabe des spezifischen Reduktionsmittels Diphenylsulfid ⁶⁵⁾(ROTH) zur belichteten Lösung der Peroxidgehalt um etwas mehr als die Hälfte zurückging und die Titrationskurve nur noch eine Stufe bei gleichem Gesamtbasenverbrauch aufwies (s. Abb. 13).

Wegen der relativ großen Stabilität von Perbenzoesäure in sauerstoffgesättigtem Methanol ⁶⁸⁾ wird angenommen, daß in der frisch belichteten Lösung die photolytisch gebildete Perbenzoesäure praktisch unzersetzt vorliegt. Unter dieser Voraussetzung werden die Perbenzoesäureäquivalente durch gaschromatographische Bestimmung der thermisch entstehenden Benzoesäure quantitativ wiedergegeben. Die Ameisensäureäquivalente ergeben sich dann durch den Verbrauch von Base bis zum 1. Wendepunkt der Titrationskurve (s. Abb. 13). Durch Differenzbildung konnten daraufhin die Perameisensäureäquivalente berechnet werden:

$$\begin{array}{rcccccc} \text{Gesamtsäureäqu.} & - & \text{Perbenzoesäureäqu.} & - & \text{Ameisensäureäqu.} & = & \text{Perameisensäureäqu.} \\ 2,8 & & 0,94 & & 1,40 & & 0,46 \end{array}$$

10.5.4 Titration in Zeitabständen nach Belichtungsende

Einen Tag nach Belichtungsende wurde das Photolysegemisch erneut titriert, wobei die Gesamtsäureäquivalente um etwa 20 % zurückgingen (s. Abb. 13). Diese Verringerung der Acidität wird mit der allmählichen Veresterung der Ameisensäure erklärt.

Zur gleichen Zeit wurde ein Rückgang der Persäureäquivalente registriert, der auf den Zerfall von Persäuren zurückgeführt wird.

Eine Woche nach Belichtungsende wurden nur noch 1,9 Gesamtsäure- und keine Persäureäquivalente mehr gefunden (s. Abb. 13).

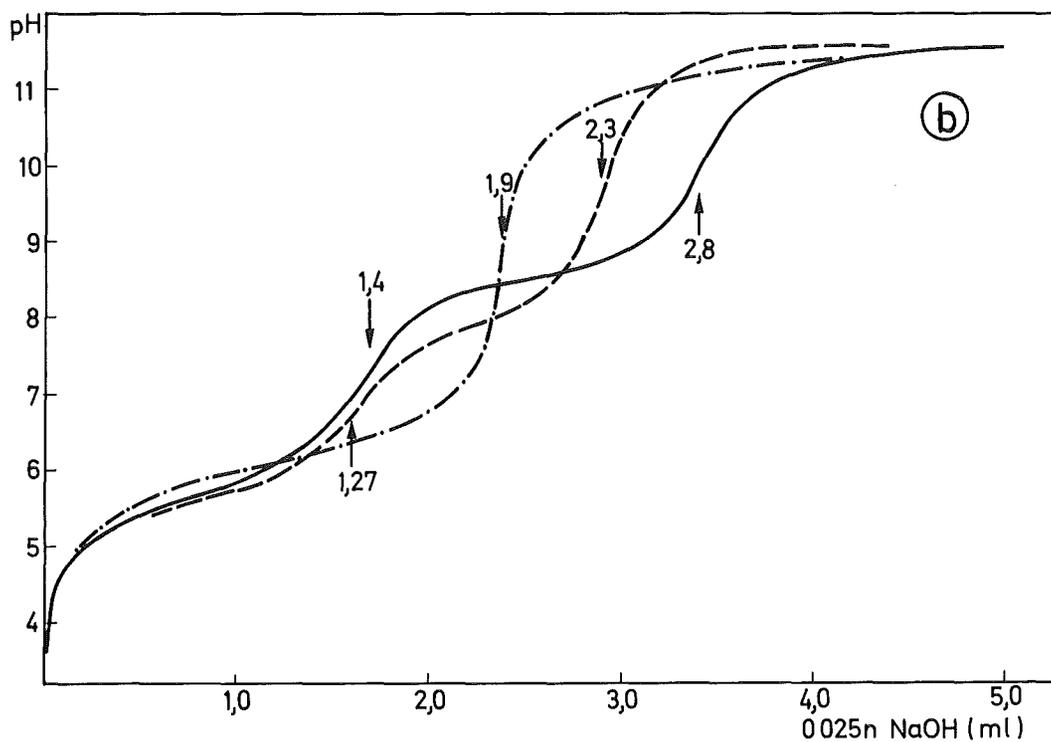
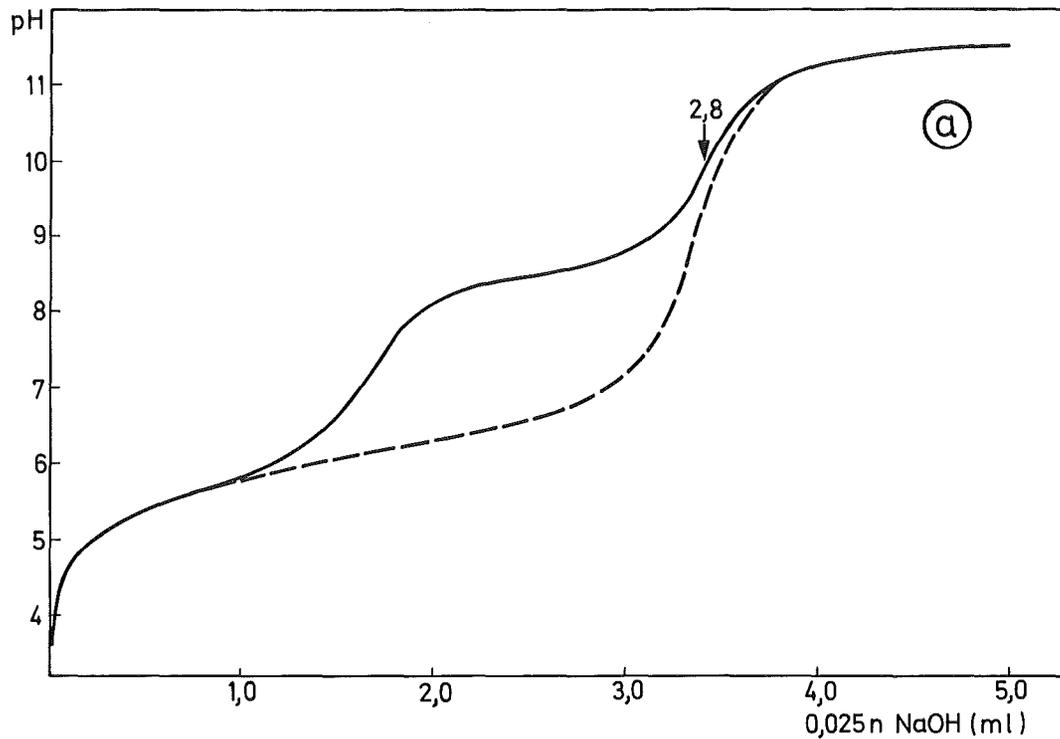


Abb. 13 : Titrationskurven methanolischer Lösungen von Benzoinmethyläther nach der Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm in Anwesenheit von Sauerstoff

- (a) — ohne Zugabe von Diphenylsulfid
 --- nach Zugabe von Diphenylsulfid
- (b) — sofort nach Belichtungsende
 --- 1 Tag nach Belichtungsende
 -·- 1 Woche nach Belichtungsende

(Die mit Pfeilen versehenen Zahlen markieren die Säureäquivalente bezogen auf 1 Mol verbrauchte Benzoinäther)

11. Messung des Sauerstoffverbrauchs

Die luftgesättigte Lösung von Benzoinmethyläther in Methanol wurde im Belichtungsgefäß C (s. Abb. 5) durch wiederholtes Einfrieren-Pumpen-Auftauen entgast. Anschließend wurde die Lösung eingefroren (Kältebad: Isobutanol/Stickstoff, -100°C) und in den Raum über der eingefrorenen Lösung Sauerstoff bei einem Druck von 730 Torr einströmen gelassen. Nach Schließen des Hahns wurde die Lösung aufgetaut und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, um eine Gleichgewichtsverteilung des zugeführten Sauerstoffs in und über der Lösung einzustellen.

Die auf die beschriebene Weise begaste Probe wurde bis zu einem Umsatz von 10 % belichtet und der verbrauchte Sauerstoff durch mehrfaches Einfrieren-Pumpen-Auftauen aus dem Belichtungsgefäß mit Hilfe einer Töplerpumpe in ein geeichtes Volumen transportiert und der dazugehörige Druck p_2 gemessen.

Der Anfangsdruck p_1 wurde in einem getrennten Begasungsversuch bei 730 Torr ohne anschließende Belichtung auf die gleiche Art wie p_2 bestimmt.

Die Zahl der verbrauchten Mole Sauerstoff (n) berechnete sich dann nach folgender Gleichung:

$$n = \frac{(p_1 - p_2) \cdot V}{R T}$$

p_1 : Druck vor Belichtung

p_2 : Druck nach Belichtung

V : Eichvolumen (13,26 ml)

T : Raumtemperatur

R : Gaskonstante

n : verbrauchte Mole O_2

12. Analytische Geräte

Die im folgenden aufgeführten Geräte mit Ausnahme des ESR-Gerätes und des Massenspektrometers standen im Institut für Radiochemie zur Verfügung.

Gaschromatograph	:	VARIAN, Typ 1860-1
Massenspektrometer	:	CH5-VARIAN (Elektronenenergie : 70 eV, Temperatur der Ionenquelle : 250°C, Temperatur des Einlaßsystems : 25°C)
Infrarotgerät	:	PERKIN-ELMER 337
Kernresonanzgerät	:	VARIAN HA-100
UV-Absorptionsspektrograph	:	CARY 15
UV-Absorptionsspektrometer	:	CARL ZEISS PMQ II
ESR-Gerät	:	VARIAN E-9 Spektrometer (UV-Lampe: Philips SP-1000 Quecksilberhöchst- druckbrenner)
p _H -Meter	:	KNICK
Schmelzpunktbestimmungsapp.:	:	BÜCHI, nach Dr. Tottoli

IV E R G E B N I S S E

1. Materialbilanzen

1.1 Sauerstofffreie Lösungen

Bei der Lichtzeretzung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Methanol wurden 79 % der umgesetzten Masse als definierte Produkte und 14 % als Polymeranteil bestimmt (s. Tab. 4).

Im Rahmen der Meßgenauigkeit (s. Kap. III, 6.) konnte also eine annähernd vollständige Materialbilanz aufgestellt werden.

Tabelle 4 : Materialbilanz der Zersetzung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Methanol bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm nach 10%igem Umsatz ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

gefundene Produkte	Anteil an umgesetzter Masse (%)	Mol/umgesetzte Mol Benzoinmethyläther
Dimethoxydiphenyläthan	41	0,38
Benzoessäuremethylester	15 ⁺	0,32
Benzil	14	0,15
Benzaldehyd	7,5	0,16
Benzoessäure	1	0,02
Methylbenzyläther	0,3	0,006
Polymeranteil	14	
	$\Sigma = 92,8$	

⁺Bei der Berechnung dieses Wertes wurde berücksichtigt, daß die Methoxygruppe des Benzoessäuremethylesters vom Alkohol stammt. (s. Tab. 11, S. 65)

Bis zu einem Umsatz von 10 % werden die 4 Hauptprodukte Dimethoxydiphenyläthan, Benzoessäuremethylester, Benzil und Benzaldehyd proportional zur Belichtungszeit gebildet (s. Abb. 14). Die stark verzögerte Bildung von Benzil bei größeren Umsätzen wird auf die sekundäre Photolyse dieses Produktes zurückgeführt (vgl. Kap. III, 9.2.1).

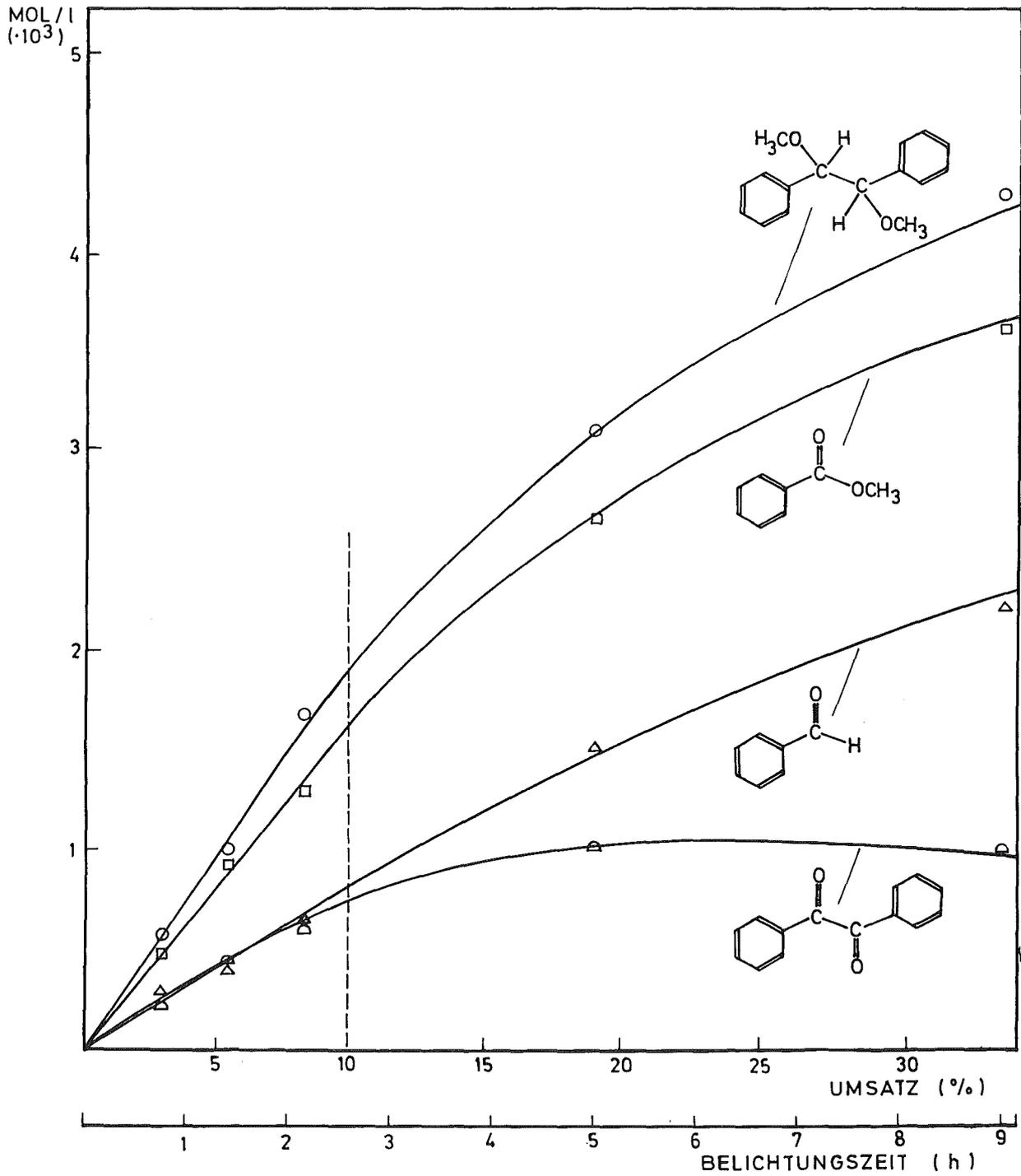


Abb. 14 : Bildung der Hauptprodukte Dimethoxydiphenyläthan, Benzoesäuremethylester, Benzaldehyd und Benzil bei der Bestrahlung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Methanol mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm in Abhängigkeit von der Belichtungszeit, erhalten durch gaschromatographische Bestimmung ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$)

Bei der lichtinduzierten Zersetzung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Benzol und Toluol wurden 87 % der umgesetzten Masse als definierte Produkte bestimmt (s. Tab. 5 und 6).

Auffallend ist der hohe Anteil der dimeren Produkte Dimethoxydiphenyläthan und Benzil von 67 % bzw. 66 % (vgl. Tab. 4).

Tabelle 5 : Materialbilanz der Zersetzung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Benzol bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm nach 10%igem Umsatz ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

Produkte	Anteil an umgesetzter Masse (%)	Mol/umgesetzte Mol Benzoinmethyläther
Dimethoxydiphenyläthan	40	0,37
Benzil	37	0,40
Benzaldehyd	6	0,13
Benzophenon ⁺	4	0,05
	$\Sigma = 87$	

⁺Eine Phenylgruppe dieses Produktes stammt vom Lösungsmittel (vgl. Kap. III, 10.2.6).

Tabelle 6 : Materialbilanz der Zersetzung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Toluol bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm nach 10%igem Umsatz ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

Produkte	Anteil an umgesetzter Masse (%)	Mol/umgesetzte Mol Benzoinmethyläther
Dimethoxydiphenyläthan	40	0,37
Benzil	36	0,39
Benzaldehyd	8	0,17
Desoxibenzoin ⁺	2,5	0,03
Benzylmethyläther	0,8	0,015
	$\Sigma = 87,3$	

⁺Die Benzylgruppe dieses Produktes stammt vom Lösungsmittel (vgl. Kap. III, 10.2.6).

1.2 Sauerstoffgesättigte methanolische Lösung

Die Zersetzung von Benzoinmethyläther in Methanol ist in Anwesenheit von Sauerstoff um ca. 35 % effektiver als in Abwesenheit von Sauerstoff (s. Abb. 15). Die Abflachung der Umsatz-Zeit-Kurven bei größeren Umsätzen wird durch die Eigenabsorption des entstehenden Benzils und die Abnahme der lichtabsorbierenden Ausgangssubstanz verursacht (vgl. Kap. III, 9.2.1).

Alle Produkte, mit Ausnahme des nur mit kleiner Ausbeute gebildeten Benzils werden proportional zur Belichtungszeit gebildet (s. Abb. 16 u. 17).

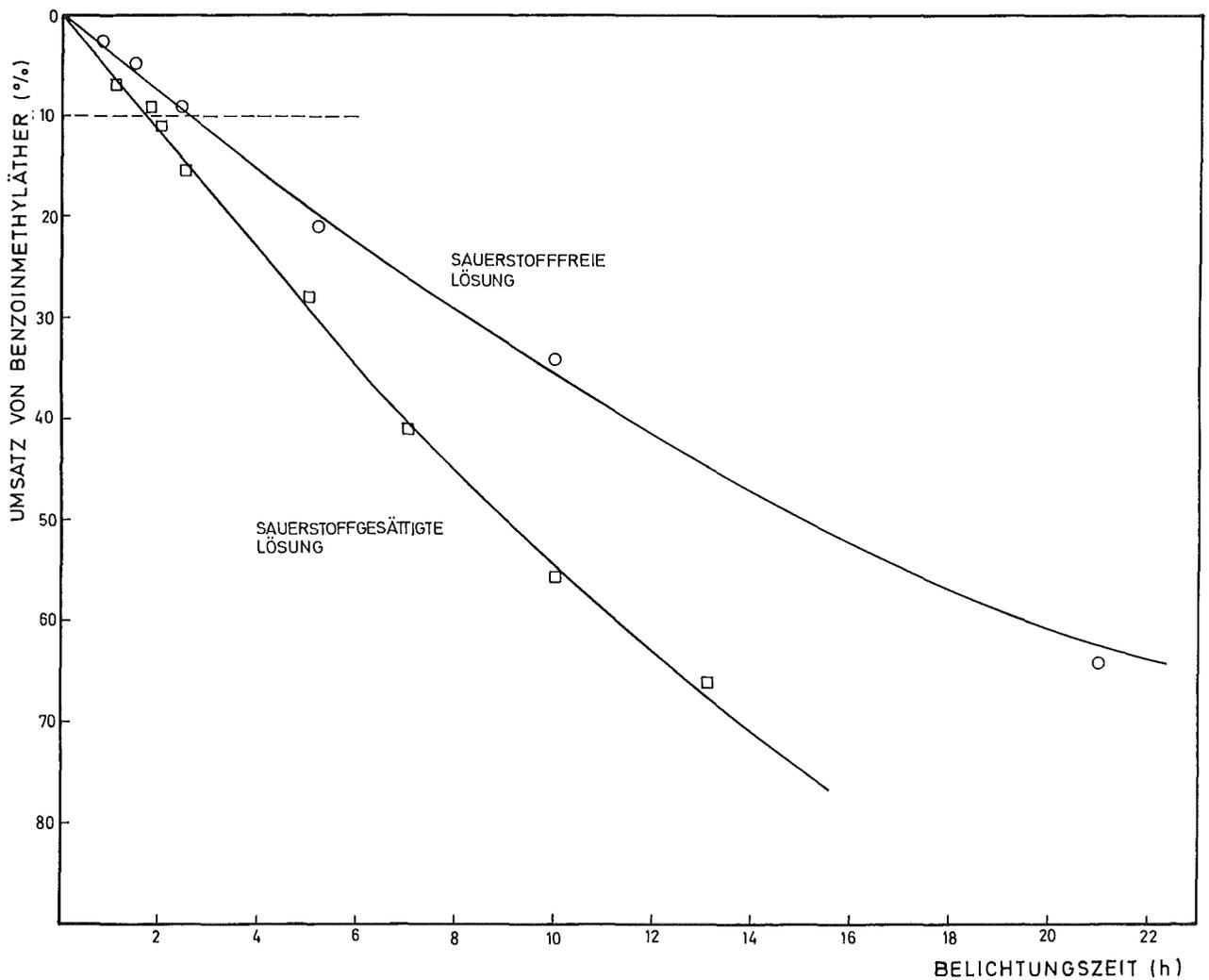


Abb. 15 : Graphische Darstellung des Umsatzes von Benzoinmethyläther in sauerstoffgesättigtem und sauerstofffreiem Methanol bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm in Abhängigkeit von der Belichtungszeit, erhalten durch gaschromatographische Bestimmung ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

Die vollständige Materialbilanz der Photolyse von Benzoinmethyläther in sauerstoffgesättigtem Methanol ist in Tab. 7 wiedergegeben. Die obere Hälfte faßt die Zersetzungsprodukte des Benzoinäthers (vgl. Kap. IV, 3.2.1; 3.2.2; 3.2.3) , die untere Hälfte die Produkte des Lösungsmittels (vgl. Kap. IV, 3.2.4) und den verbrauchten Sauerstoff zusammen (vgl. Kap. III, 11.).

Tabelle 7 : Materialbilanz der Photolyse von Benzoinmethyläther in sauerstoffgesättigtem Methanol bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm nach 10%igem Umsatz ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$)

gefundene Produkte	Anteil an umgesetzter Masse Benzoinmethyläther (%)		Mol/umgesetzte Mol Benzoinmethyläther
	ohne Berücksichtigung d. Mechanismus	mit Berücksichtigung d. 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
	$\Sigma = 122,99$	$\Sigma = 101,39$	$\Sigma = 2,028$
Gesamtperoxid			2,1
Wasserstoffperoxid			1,1
Formaldehyd			0,38
Gesamtsäure			2,8
Ameisensäure			1,4
Perameisensäure			0,46
verbrauchter Sauerstoff			3,2

⁺ Der Carbonylsauerstoff von Benzoessäuremethylester und Benzaldehyd, die OOH-Gruppe der Perbenzoesäure und eine Methoxygruppe des Acetals stammen aufgrund des angenommenen Mechanismus nicht vom eingesetzten Benzoinäther (vgl. Kap. IV, 3.2).

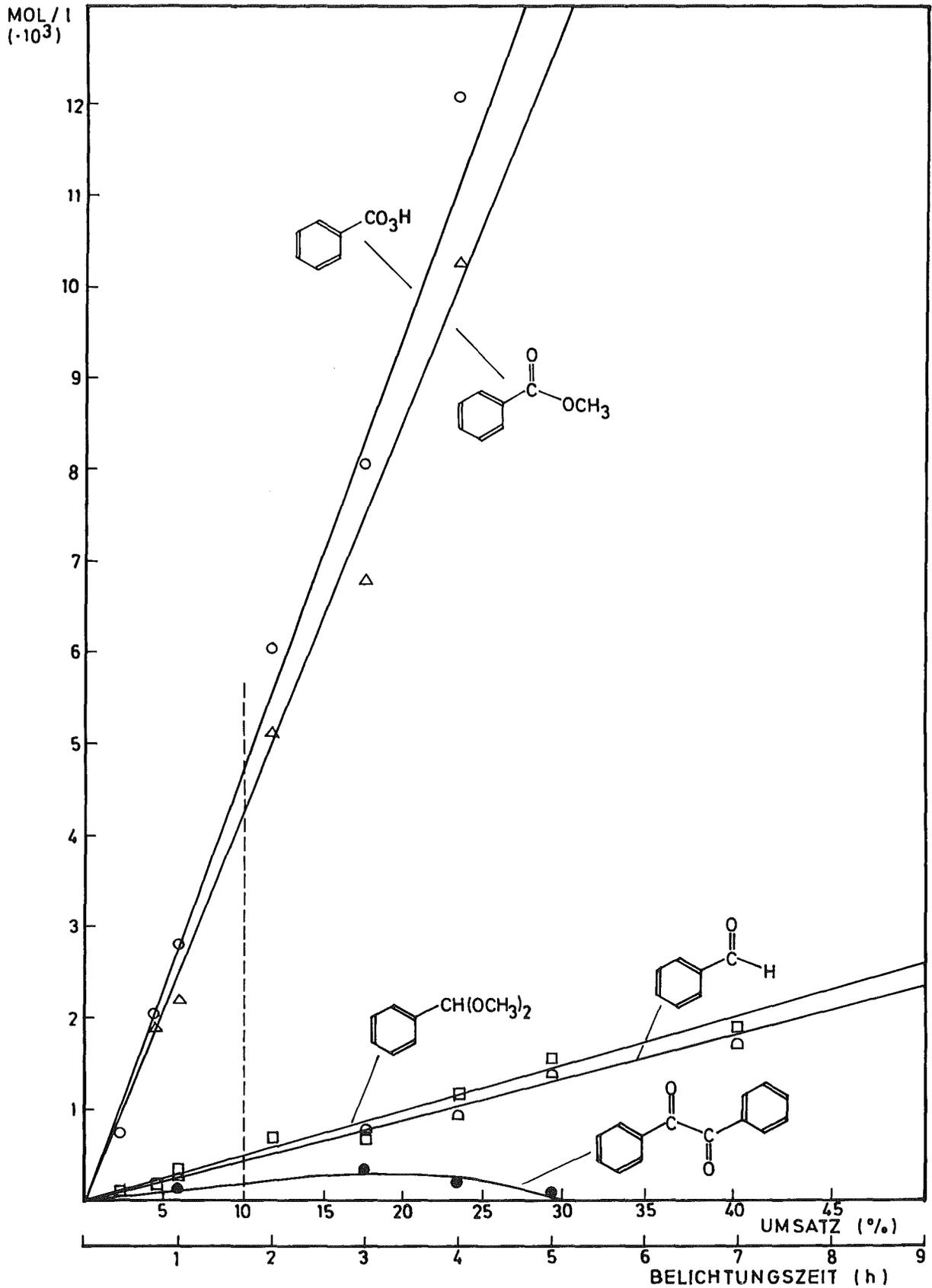


Abb. 16 : Bildung der Zersetzungsprodukte von Benzoinmethyläther bei der Bestrahlung von Benzoinmethyläther in sauerstoffgesättigtem Methanol mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm in Abhängigkeit von der Belichtungszeit, erhalten durch gaschromatographische Bestimmung ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$)

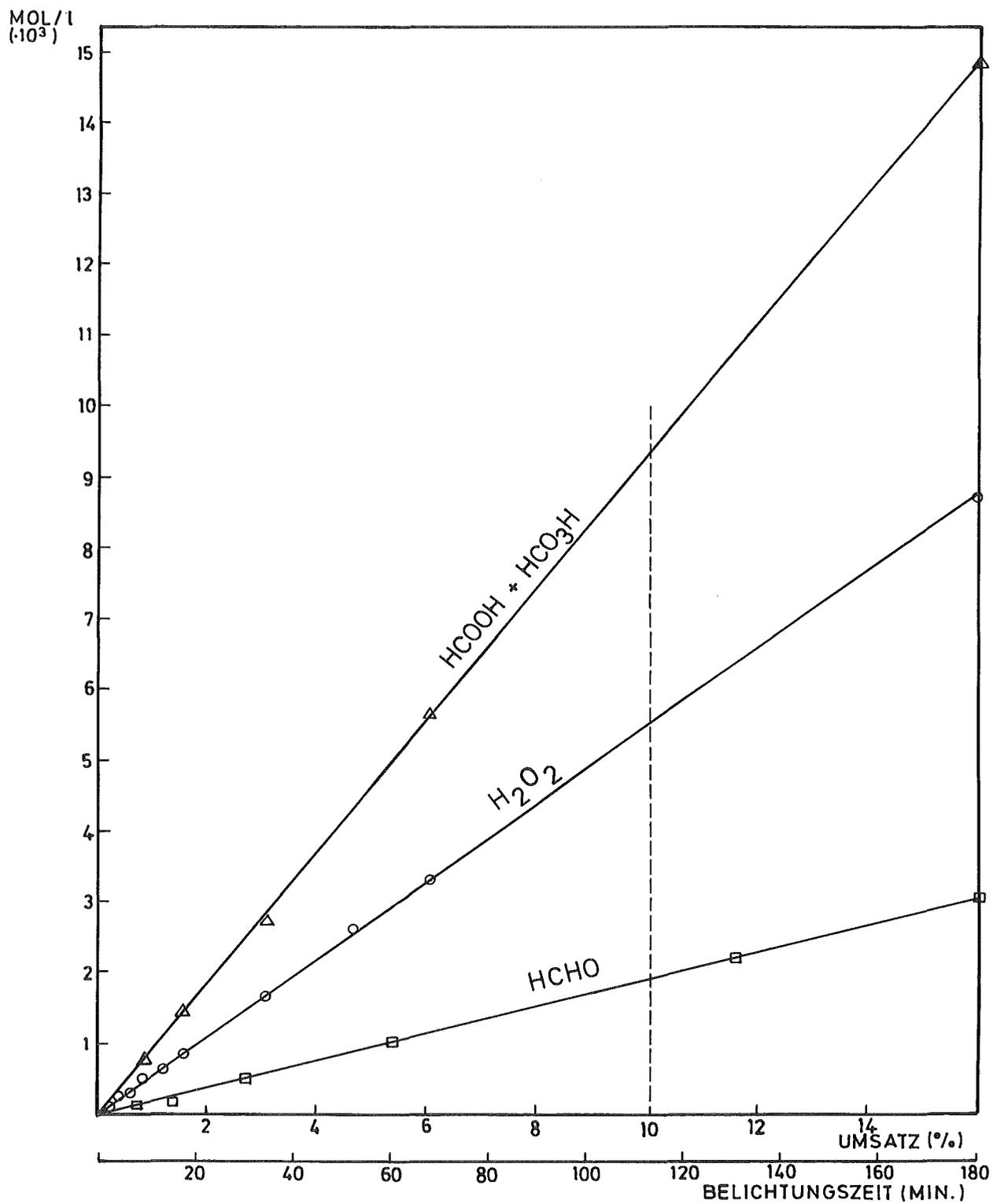


Abb. 17 : Bildung der Zersetzungsprodukte von Methanol bei der Bestrahlung von Benzoinmethyläther in sauerstoffgesättigtem Methanol mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm in Abhängigkeit von der Belichtungszeit ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

2. Quantenausbeuten

2.1 Lösungsmittelabhängigkeit

In Abwesenheit von Sauerstoff ist die Quantenausbeute der photolytischen Zersetzung von Benzoinmethyläther innerhalb der Fehlergrenze (s. Kap. III, 9.2.6 und III, 9.2.4) unabhängig vom Lösungsmittel (s. Tab. 8).

In Anwesenheit von Sauerstoff wurde ein Anstieg der Quantenausbeute von 35 % in Methanol und Isopropanol und von nahezu 100 % in Cyclohexan und Benzol gemessen (s. Tab. 8).

Tabelle 8 : Quantenausbeute Φ_{-} der photolytischen Zersetzung von Benzoinmethyläther in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (sauerstofffrei und sauerstoffgesättigt) bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

Lösungsmittel	Viskositätskoeffizient ⁷²⁾ η (cP) des Lösungsmittels bei 25°C	Quantenausbeute Φ_{-}	
		sauerstofffreie Lösung	sauerstoffgesättigte Lösung
Methanol	0,54	0,42	0,57
Äthanol	1,08	0,43	----
Isopropanol	2,22	0,42	0,56
tert-Butanol	4,74	0,39	----
Cyclohexan	0,89	0,42	0,77
Benzol	0,60	0,41	0,79

2.2 Temperaturabhängigkeit

Im Temperaturbereich von -12°C bis 53°C wurde in sauerstofffreier methanolischer Lösung keine Abhängigkeit der Quantenausbeute Φ_{-} von der Temperatur beobachtet (s. Tab. 9).

Tabelle 9 : Quantenausbeute Φ_{L} der photolytischen Zersetzung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Methanol in Abhängigkeit von der Temperatur bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$)

Temperatur (°C)	Quantenausbeute Φ_{L}
-12	0,41
3	0,41
25	0,42
53	0,42

2.3 Substituentenabhängigkeit

In sauerstofffreier methanolischer Lösung wird die Quantenausbeute der photolytischen Zersetzung von Benzoinäthern durch α -Substitution mit einer Phenyl- oder Hydroxymethylgruppe um beinahe 40 % erhöht (s. Tab. 10).

Der Ersatz der Methoxygruppe von Benzoinmethyläther durch eine Äthoxy- oder Isopropoxygruppe ist ohne Einfluß auf die Quantenausbeute (s. Tab. 10).

2.4 Konzentrationsabhängigkeit

Die Quantenausbeuten in $6 \cdot 10^{-5}$ molaren methanolischen sauerstofffreien Lösungen sind durchschnittlich um 10 % größer als in $5 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösungen (s. Tab. 10).

Dieser Anstieg könnte z.T. auf den nicht abpumpbaren Restsauerstoff, der die photolytische Zersetzung von Benzoinäthern beschleunigt, zurückgeführt werden (s. Kap. III, 9.3.4.1).

Tabelle 10 : Quantenausbeute Φ_{-} der photolytischen Zersetzung von Benzoinäthern $[\emptyset\text{CO-CR}(\text{OX})\emptyset]$ in sauerstofffreiem Methanol in Abhängigkeit vom α -Substituenten, von der Äthergruppe und von der Konzentration c_0 des Benzoinäthers bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm

$\emptyset\text{CO-CR}(\text{OX})\emptyset$	Quantenausbeute Φ_{-}	
	$(c_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l})$	$(c_0 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l})$
R = H , X = CH ₃	0,42	0,46
R = CH ₃ , X = CH ₃	0,40	-----
R = \emptyset , X = CH ₃	0,59	0,64
R = CH ₂ OH , X = CH ₃	0,58	-----
R = H , X = C ₂ H ₅	0,44	0,50
R = H , X = CH(CH ₃) ₂	0,39	0,46

3. Produktbildung

3.1 Sauerstofffreie Lösungen

3.1.1 Benzoesäureester und Benzaldehyd

Durch GC-MS-Kopplungsanalyse (s. Kap. III, 7. und Kap. III, 10.2.2) wurde gezeigt, daß der in sauerstofffreien alkoholischen Lösungsmitteln gebildete Benzoesäureester die Alkoxygruppe des Alkohols und den benzoylseitigen Phenylring des belichteten Benzoinäthers enthält (s. Tab. 11).

In Cyclohexan, Benzol und Toluol als Lösungsmittel wurde kein Benzoesäureester nachgewiesen (vgl. Tab. 5 und 6).

Die Esterausbeute verringert sich beim Übergang von Methanol zu Äthanol und Isopropanol als Lösungsmittel in gleicher Reihenfolge, in tert-Butanol wird kein Ester mehr gebildet (s. Tab. 13).

Beim Übergang von CH_3OH zu CH_3OD als Lösungsmittel sinkt die Benzoesäuremethylesterausbeute um 34 % (s. Tab. 13).

Wie aus Tab. 12 hervorgeht, enthält der in Abwesenheit von Sauerstoff entstandene Benzaldehyd ausschließlich den benzoylseitigen Phenylring des belichteten Benzoinäthers. Der α -Wasserstoff des Benzaldehyds stammt zum größten Teil vom benzoylseitigen Phenylring, z.T. aber auch von der Äthergruppe und vom α -Wasserstoff der Ausgangsverbindung sowie vom Lösungsmittel. Die Zersetzung des α -Hydroxymethyl-(O-D)-benzoinmethyläthers führt ausschließlich zu undeutertem Benzaldehyd.

Die Benzaldehydausbeute von ca. 0,16 Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther ist nahezu unabhängig vom Lösungsmittel (s. Tab. 4, 5 und 6), lediglich in Isopropanol steigt die Ausbeute auf einen Wert von 0,3 Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther (s. Tab. 13).

Durch α -Substitution der Ausgangsverbindung oder Ersatz der O-Methylgruppe durch einen Äthyl- oder Isopropylrest wird die Benzaldehydausbeute nicht beeinflusst.

Die Ausbeute des Gesamtbenzaldehyds sinkt bei der Belichtung von Dekadeutero-benzoinmethyläther im Vergleich zur Belichtung von undeutertem Benzoinmethyläther in Methanol von 0,16 auf 0,10 Mol/umgesetzte Mol Ausgangssubstanz (s. Tab. 12).

Tabelle 11 : Bildung von Benzoesäurealkylester und Dialkoxydiphenyläthan bei der Bestrahlung von Benzoinäthern mit Licht der Wellenlänge 366 nm in verschiedenen sauerstofffreien Alkoholen ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

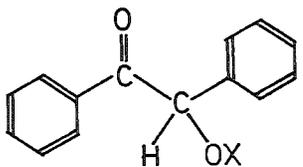
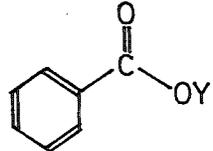
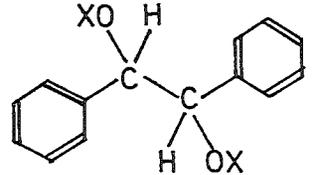
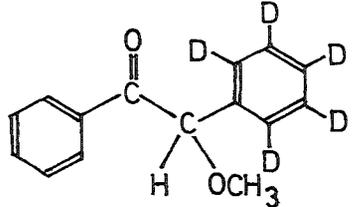
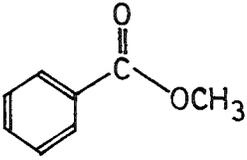
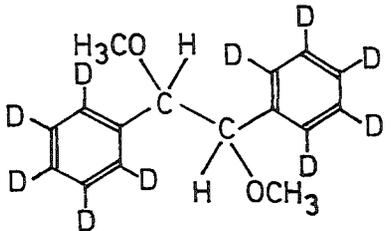
Benzoinäther	Lösungsmittel	Benzoesäureester	Benzyldimer
 <p>X = CH₃ , CD₃</p>	<p>YOH</p> <p>Y = CH₃, C₂H₅, (CH₃)₂CH CD₃</p>		
	<p>CH₃OH</p>		

Tabelle 12 : Abhängigkeit der Ausbeute und Zusammensetzung des entstehenden Benzaldehyds bei der Bestrahlung von Benzoinäthern mit Licht der Wellenlänge 366 nm in verschiedenen sauerstoff-freien Lösungsmitteln ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

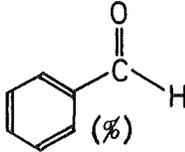
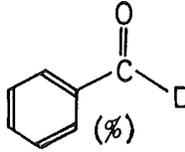
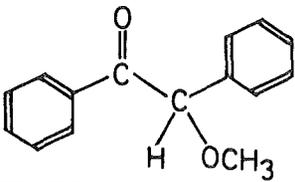
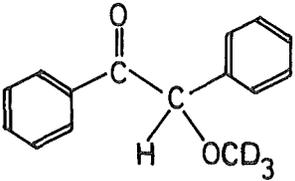
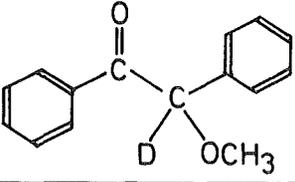
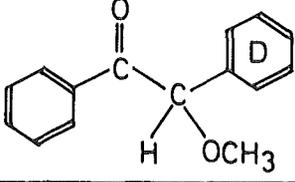
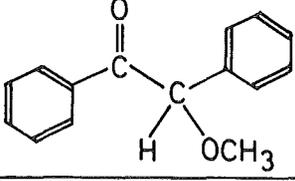
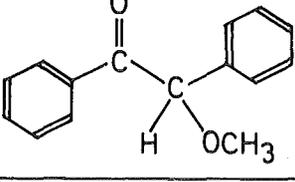
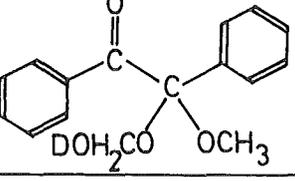
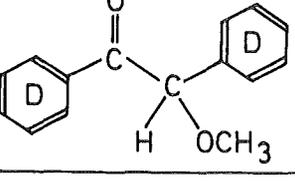
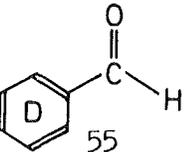
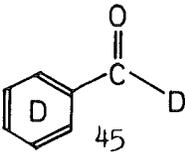
Benzoinäther	Lösungsmittel	Ausbeute des Gesamtaldehyds (Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther)	 (%)	 (%)
	CH ₃ OH	0,16	100	0
	CH ₃ OH	0,15	85	15
	CH ₃ OH	0,13	80	20
	CH ₃ OH	0,13	100	0
	CD ₃ OD	0,11	85	15
	(CH ₃) ₂ CDOH	0,13	70	30
	Benzol	0,09	100	0
	CH ₃ OH	0,10	 55	 45

Tabelle 13 : Vergleich der Benzoessäureester-, Benzaldehyd- und Benzilausbeute bei Bestrahlung von Benzoinmethyläther mit 366 nm-Licht in verschiedenen sauerstofffreien Alkoholen ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

Lösungsmittel	Benzoessäureester (Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther)	Benzaldehyd (Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther)	Benzil (Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther)
CH ₃ OH	0,32 (Methylester)	0,16	0,15
C ₂ H ₅ OH	0,25 (Äthylester)	0,17	0,13
(CH ₃) ₂ CHOH	0,13 (Isopropylester)	0,30	0,06
(CH ₃) ₃ COH	0 (tert-Butylester)	0,13	0,36
CH ₃ OD	0,21 (Methylester)	0,16	0,15

3.1.2 Dimere Produkte

Durch massenspektrometrische Analyse (s. Kap. III, 7. und III, 10.2.1) des durch Zersetzung spezifisch deuterierter Benzoinäther entstehenden Benzyl-dimeren wurde gezeigt, daß die Dibenzylverbindung ausschließlich aus der Benzylgruppe der Ausgangsverbindung hervorgeht (s. Tab. 11). Die Photolyse von α -Phenyl-benzoinmethyläther liefert Dimethoxy-tetra-phenyläthan (s. Kap. III, 10.1.2)

Die Ausbeute des Dimethoxydiphenyläthans ist unabhängig vom Lösungsmittel (s. Tab. 4, 5 und 6), von der Temperatur der Lösung (s. Abb. 16) und von der Konzentration des belichteten Benzoinmethyläthers (s. Abb. 17).

Die Ausbeute des Benzils hingegen unterliegt einer deutlichen Lösungsmittelabhängigkeit. Bei Belichtung von Benzoinmethyläther in Benzol, Toluol und tert-Butanol entstehen ca. 0,38 Mol (s. Tab. 5, 6 und 13), in Methanol und Äthanol 0,15 bzw. 0,13 Mol, in Isopropanol lediglich 0,06 Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther (s. Tab. 13).

Außerdem wird die Benzilausbeute von der Temperatur der Lösung und der Konzentration der Ausgangsverbindung beeinflusst (s. Kap. IV, 3.1.4 und IV, 3.1.5).

3.1.3 Aceton

Die Zersetzung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Isopropanol führt zur Bildung von Aceton mit einer Ausbeute von 0,5 Mol/umgesetzte Mol (s. Abb. 18)

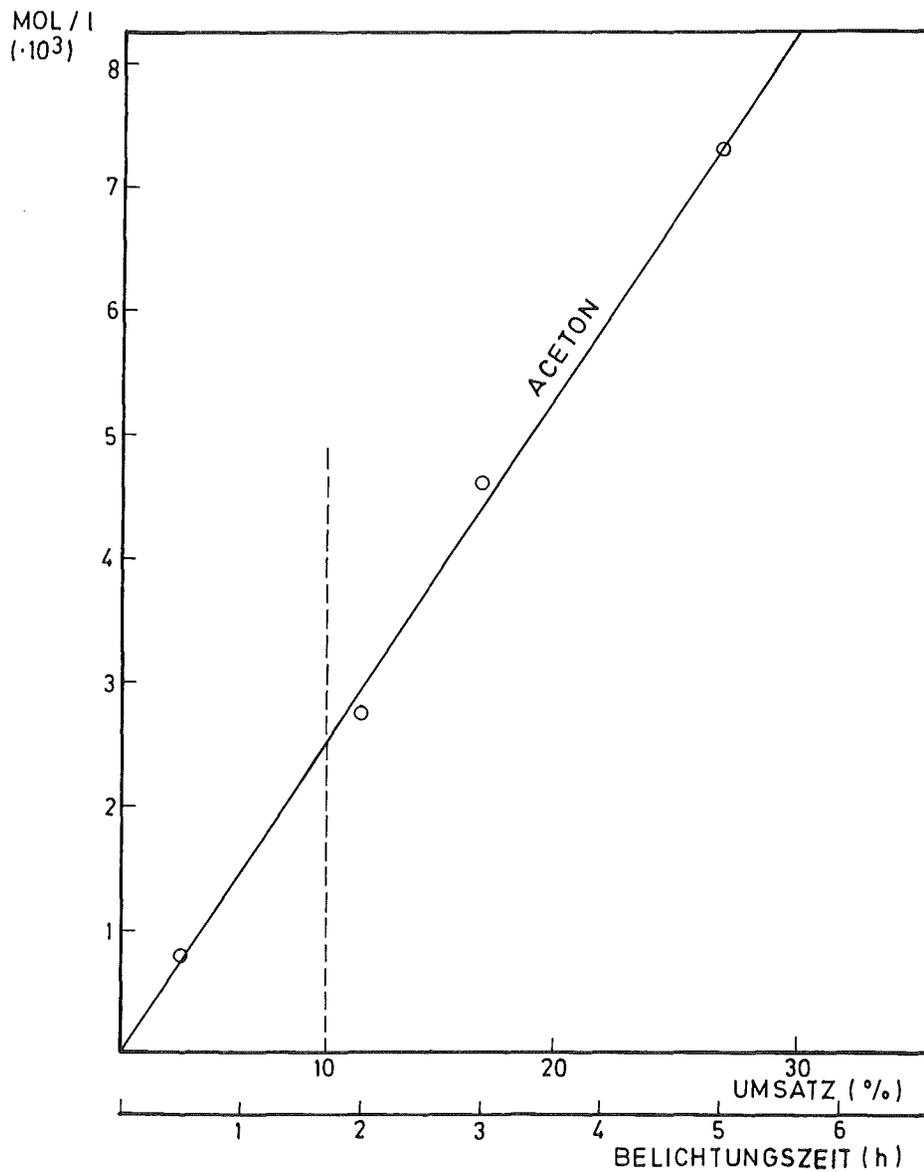


Abb. 18 : Bildung von Aceton bei der Bestrahlung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Isopropanol mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm in Abhängigkeit vom Umsatz, erhalten durch gaschromatographische Bestimmung ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

3.1.4 Konzentrationsabhängigkeit

Während die Ausbeute von Dimethoxydiphenyläthan und Benzoessäuremethylester bei der Lichtzersetzung von Benzoinmethyläther in Methanol unabhängig von der Konzentration der Ausgangsverbindung ist, verringert sich die Ausbeute von Benzaldehyd und Benzil mit abnehmender Konzentration des Benzoinäthers (s. Abb. 19).

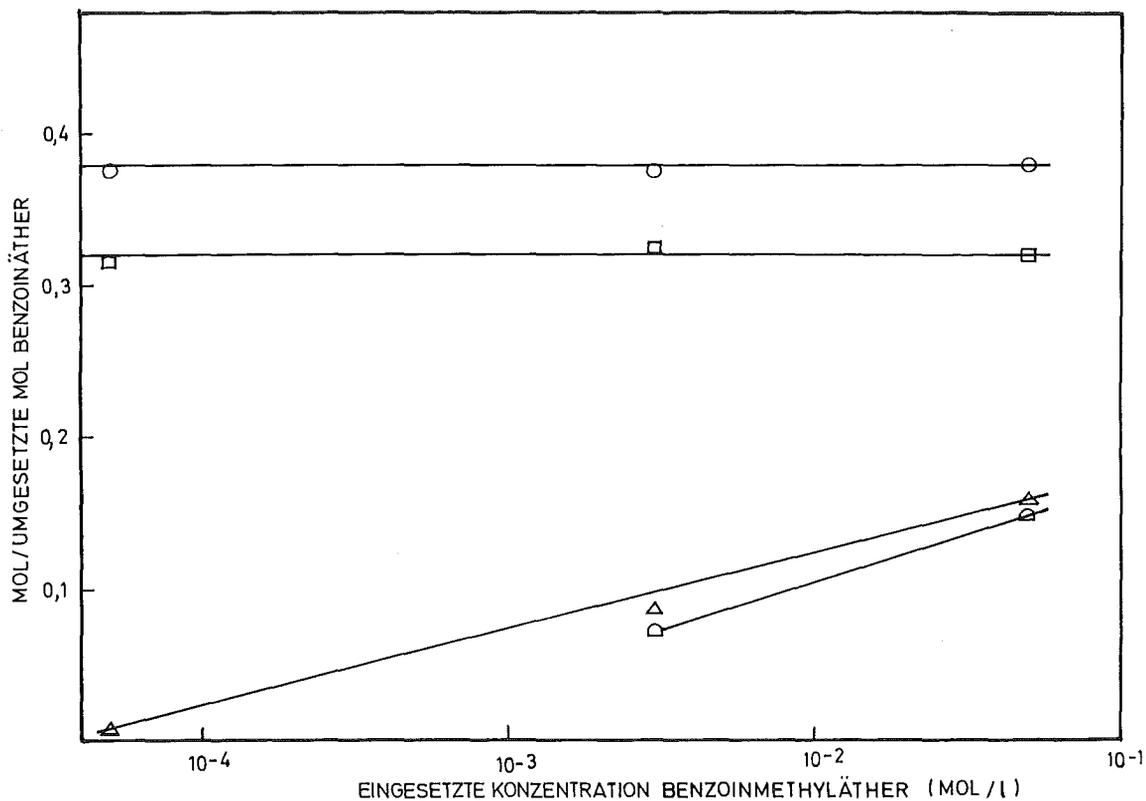


Abb. 19 : Bildung von Dimethoxy-diphenyläthan (O), Benzoessäuremethylester (□), Benzaldehyd (△) und Benzil (◇) in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration bei der Bestrahlung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Methanol mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm

3.1.5 Temperaturabhängigkeit

Durch Temperaturerniedrigung von 53°C auf -12°C verringert sich die Ausbeute von Benzoesäuremethylester und Benzaldehyd bei gleichzeitiger Zunahme der Benzilausbeute.

Die Ausbeute des Benzildimeren wird durch Temperaturerniedrigung der Lösung nicht beeinflusst (s. Abb. 20).

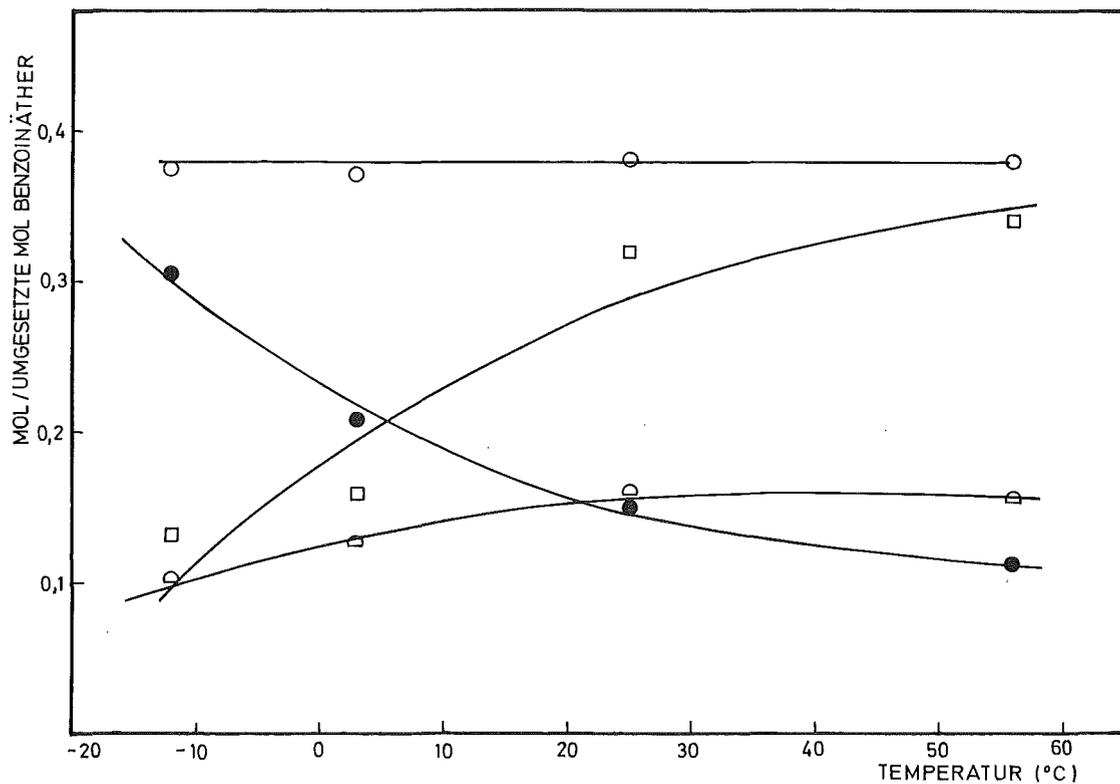


Abb. 20 : Bildung von Dimethoxy-diphenyläthan (○), Benzoesäuremethylester (□), Benzaldehyd (△) und Benzil (●) in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Bestrahlung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Methanol mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

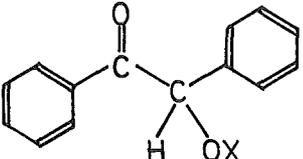
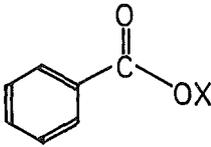
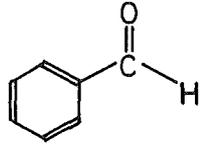
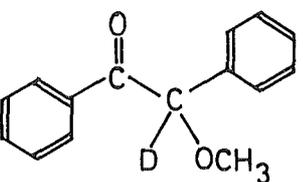
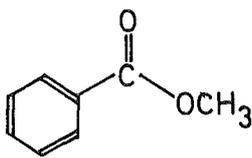
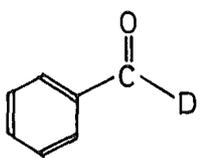
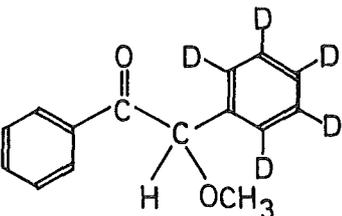
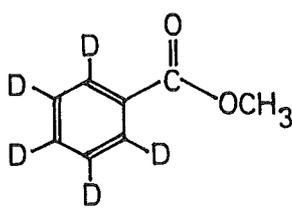
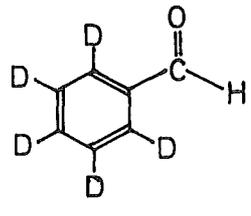
3.2 Sauerstoffgesättigte methanolische Lösung

3.2.1 Benzoesäureester und Benzaldehyd

Wie aus Tab. 14 hervorgeht, enthalten der in Anwesenheit von Sauerstoff gebildete Benzoesäureester und der Benzaldehyd den benzylseitigen Phenylring des belichteten Benzoinäthers.

Der Ester enthält außerdem die Alkoxygruppe und der Aldehyd den Benzyl-Wasserstoff der Ausgangsverbindung.

Tabelle 14 : Bildung von Benzoesäureester und Benzaldehyd bei Bestrahlung von Benzoinäther mit 366 nm-Licht in sauerstoffgesättigten Alkoholen ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l)

Benzoinäther	Lösungsmittel	Benzoesäuremethylester	Benzaldehyd
 <p>X = CH₃, C₂H₅, CD₃ Y = CH₃, CD₃</p>	YOD		
	CH ₃ OH		
	CH ₃ OH		

3.2.2 Perbenzoesäure

Der Phenylring der mit hoher Ausbeute gebildeten Perbenzoesäure (vgl. Tab. 7) stammt ausschließlich von der Benzoylgruppe der Ausgangsverbindung.

3.2.3 Benzaldehyddimethylacetal, Acetophenon, Benzophenon und Phenol

Als zusätzliches Produkt neben Perbenzoesäure, Benzoessäuremethyl-ester und Benzaldehyd tritt in sauerstoffgesättigter methanolischer Lösung Benzaldehyddimethylacetal auf (s. Tab. 7).

Das Acetal enthält den α -Wasserstoff des belichteten Benzoinäthers (s. Tab. 15).

Anstelle von Benzaldehyd und Benzaldehydacetal entstehen bei Belichtung von α -methyl- bzw. α -phenylsubstituiertem Benzoinäther Acetophenon bzw. Benzophenon und Phenol als neue Produkte (s. Tab. 15).

3.2.4 Ameisensäure, Perameisensäure, Wasserstoffperoxid und Formaldehyd

Außer den bisher beschriebenen Zersetzungsprodukten der Ausgangsverbindung werden in methanolischer Lösung noch Ameisensäure, Perameisensäure, Wasserstoffperoxid und Formaldehyd gebildet (s. Tab. 7).

Aus Gründen der Materialbilanz sollten diese Produkte durch Zersetzung des Lösungsmittels entstehen (s. Kap.V, 5.5).

3.3 Vergleich der Produktbildung in sauerstoffgesättigter und sauerstofffreier Lösung

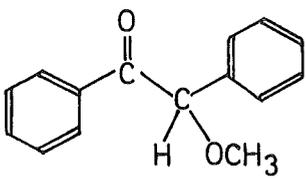
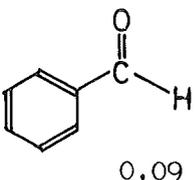
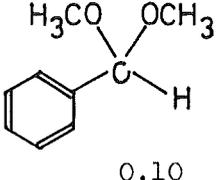
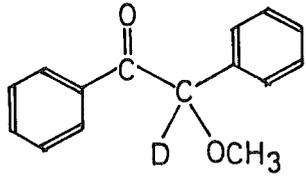
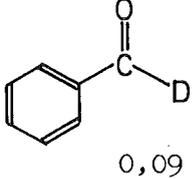
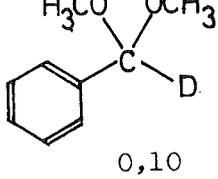
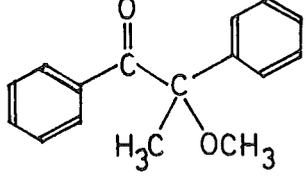
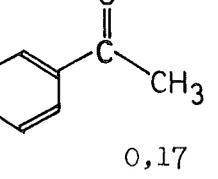
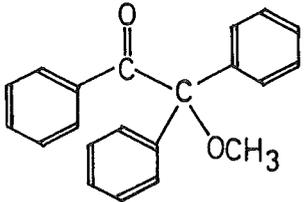
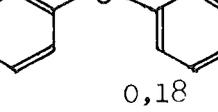
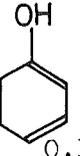
Die Zufuhr von Sauerstoff bewirkt eine drastische Änderung der Produktbildung bei Bestrahlung von Benzoinäther in Lösung.

Auffallend ist besonders das vollständige Fehlen des Benzyl-dimeren und die starke Verringerung der Benzylausbeute (s. Tab. 4 und 7).

Die Produkte Benzoessäureester und Benzaldehyd entstehen zwar in An- und Abwesenheit von Sauerstoff, werden aber offensichtlich in sauerstofffreier Lösung von einem Benzoylfragment und in sauerstoffhaltiger Lösung von einem Benzylfragment des belichteten Benzoinäthers gebildet (s. Tab. 11, 12 und 14).

Weiterhin ist das Auftreten von Perbenzoesäure, Ameisensäure, Perameisensäure, Wasserstoffperoxid und Formaldehyd bei Belichtung von Benzoinmethyläther in sauerstoffhaltigem Methanol im Gegensatz zur Photolyse in sauerstofffreiem Methanol hervorzuheben (vgl. Tab. 4 und 7).

Tabelle 15 : Bildung von Benzoesäuremethylester, Benzaldehyd, Benzaldehyddimethylacetal, Acetophenon, Benzophenon und Phenol bei Bestrahlung von Benzoinmethyläther und α -substituierten Benzoinäthern mit 366 nm-Licht in sauerstoffgesättigtem Methanol ($c_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ 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

4. Photopolymerisation

Eine "sichtbare" Polymerisation von N,N'-Methylenbisacrylamid (ALDRICH) in benzoinätherhaltiger methanolischer Lösung infolge Lichteinstrahlung erfolgt in Abwesenheit von Sauerstoff nach kurzer Zeit, unterbleibt jedoch in Gegenwart von Sauerstoff.

5. ESR-Untersuchungen

Während der Photolyse von Benzoinmethyläther in Benzol wurde bei 40 mW Mikrowellenleistung ein ESR-Spektrum mit Tripletstruktur aufgenommen, das auch durch Reaktion von Benzaldehyd mit Di-tert-Butylperoxid erhalten wurde und deshalb dem Benzoyl-radikal zugeordnet werden kann (s.Tab. 16).

Bei einer Mikrowellenleistung von 0,2 mW wurde ein hochaufgelöstes Spektrum, das durch 7 Kopplungskonstanten gekennzeichnet ist, aufgenommen und dem α -Methoxy-benzylradikal zugeordnet (s. Tab. 17).

Tabelle 16 : Kopplungskonstanten a (in Gauß) und g-Faktoren des Benzoylradikals in benzolischer Lösung (Mikrowellenleistung 40 mW)

System	Temp. (°C)	a_m	g
40 Benzol, 4 Benzaldehyd 4 tert-Bu ₂ O ₂	28	1,20	2,00054
Benzoinmethyläther in Benzol ($5 \cdot 10^{-3}m$)	18	1,20	2,00061

Tabelle 17 : Kopplungskonstanten a (in Gauß) und g-Faktoren des α -Methoxy-benzylradikals in benzolischer Lösung (Mikrowellenleistung 0,2 mW)

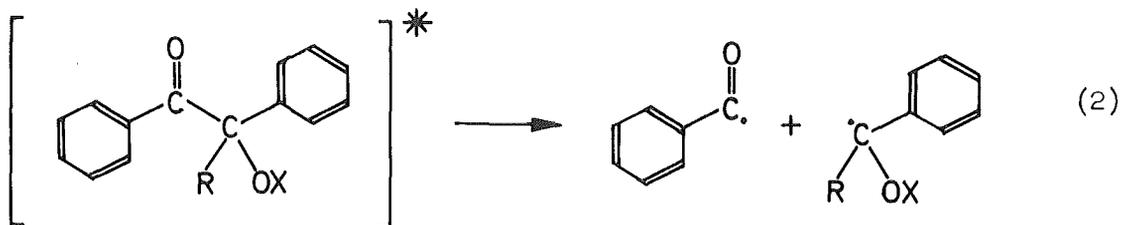
System	Temp. (°C)	a_α	a_{OCH_3}	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	g
40 Benzol, 4 Methylbenzyläther, 4 tert-Bu ₂ O ₂	25	15,10	1,40	1,55	1,65	4,52	5,03	5,73	2,00292
Benzoinmethyläther in Benzol ($5 \cdot 10^{-3}m$)	25	15,20	1,40	1,54	1,63	4,51	5,03	5,73	2,00290

V DISKUSSION

1. Mechanismus der α -Spaltung

Aus der Größenordnung des Extinktionskoeffizienten ⁷³⁾ (s. Abb. 1, S. 5) und der hypsochromen Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums ⁷⁴⁾ beim Übergang vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel (s. Abb. 9, S. 26) läßt sich auf einen $n\pi^*$ -Anregungsvorgang beim Einstrahlen in die Benzoinätherlösung mit 366 nm-Licht schließen.

Die Lichtabsorption durch die Carbonylgruppe des Benzoinalkyläthers führt aufgrund produktanalytischer und ESR-spektroskopischer Untersuchungen zum homolytischen Bruch der zentralen C-C- σ -Bindung unter Bildung eines Benzoyl- und eines Benzylradikals (s. Kap. IV, 3. u. 5.):



R = H, CH₃, CH₂OH, Phenyl

X = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂

Diese α -Spaltung erfolgt wahrscheinlich aus dem Singulettzustand S₁ mit großer Geschwindigkeit, da die Photolyse durch zugesetzte Triplettlöscher wie Naphtalin und Piperin nicht inhibiert wird ³⁾.

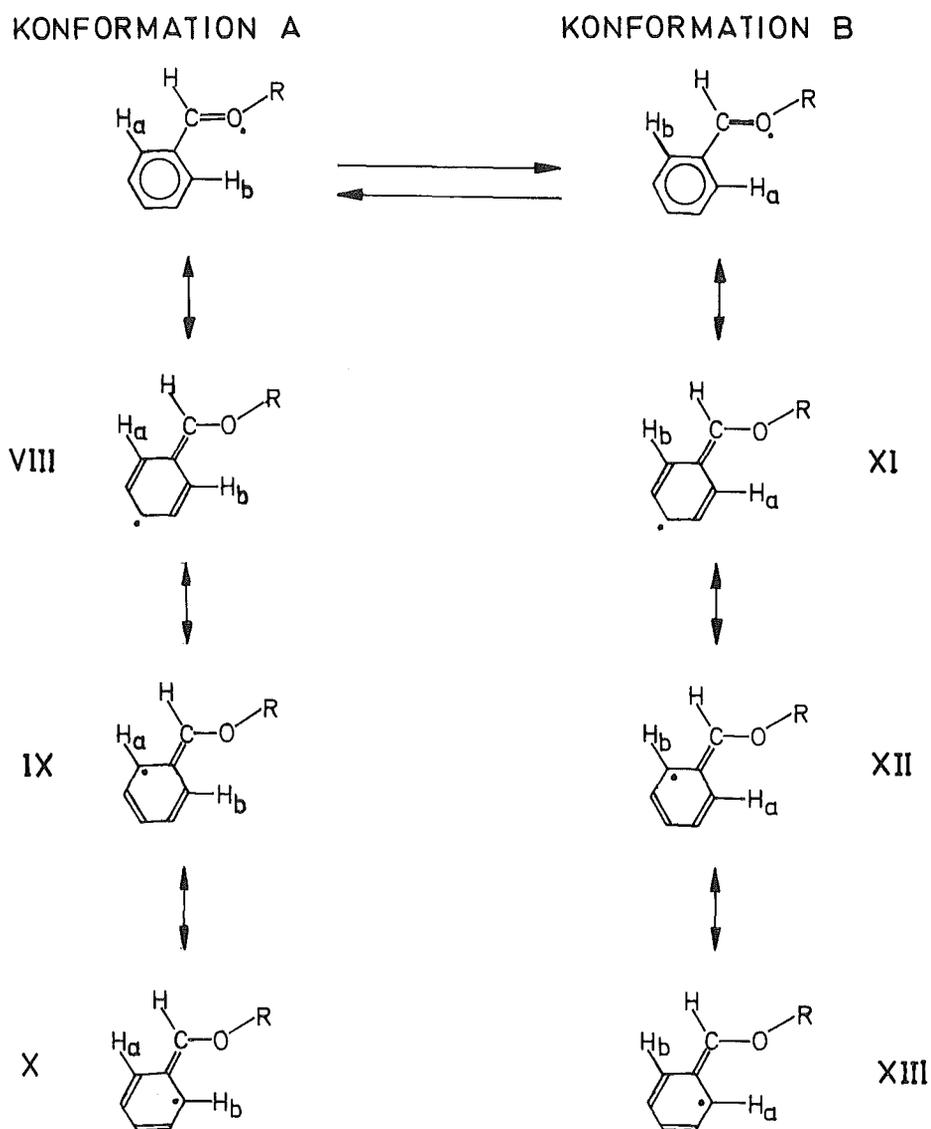
Heine ²¹⁾ hält aber auch eine Reaktion aus einem Triplettzustand sehr kurzer Lebensdauer für möglich. In diesem Falle würde das Molekül nach dem Anregungsvorgang durch intersystem-crossing vom Singulettzustand S₁ zum energieärmeren Triplettzustand T₁ übergehen und anschließend mit großer Geschwindigkeitskonstante ($k_{\alpha} \gg 5 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$) zerfallen. Voraussetzung hierfür wäre eine sehr schnell verlaufende Spininversion, die im Falle von Benzophenon ⁷⁵⁾ und Acetophenon ⁷⁶⁾ mit $k_{\text{ISC}} \sim 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ verläuft.

Da die Energiedifferenz zwischen dem Singulett S₁ ($\sim 76 \text{ kcal/Mol}$, s. Abb. 9, S. 26) und dem Triplett T₁ ($73,3 \text{ kcal/Mol}$ ⁷⁷⁾) von Benzoinmethyläther nur 3 kcal/Mol beträgt, wäre ein intersystem-crossing aus energetischen Gründen besonders begünstigt.

Als Beispiel für die α -Spaltung aus einem sehr kurzlebigen Triplett wird die Photolyse des Dibenzylketons angesehen ⁷⁸⁾.

2.2 α -Methoxy-benzylradikal

Die magnetische Nichtäquivalenz der Phenylprotonen des α -Methoxybenzylradikals (s. Tab. 17, S. 74) wird in Analogie zur Nichtäquivalenz der α -Protonen von α -Hydroxymethylradikalen ⁸³⁾ darauf zurückgeführt, daß das α -Methoxyphenylradikal 2 planare Vorzugslagen A und B einnehmen kann:



Die wechselseitige Umwandlung der beiden Konformationen A und B durch Rotation der Phenylgruppe um die Phenyl-C-Achse ist dadurch erschwert, daß die Phenyl-C-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter besitzt, der in den mesomeren Grenzstrukturen VIII bis XIII angedeutet wird.

Das α -Methoxybenzylradikal sollte als π -Radikal weniger reaktiv als das Benzoylradikal sein (vgl. Kap. V, 2.1)

3. Interpretation der gemessenen Quantenausbeuten

Die gemessenen Quantenausbeuten der Photolyse von Benzoinäthern in Abwesenheit von Sauerstoff liegen in der Größenordnung von 0,4 bis 0,6 (s. Tab. 10, S. 63).

Da sich die Ausgangssubstanz z.T. durch Rekombination der Primär-
radikale zurückbildet, wie in Kap. V, 4.2 näher erläutert wird,
erreicht die durch den Verbrauch des Benzoinäthers berechnete
Quantenausbeute nicht den Maximalwert 1.

Den Anstieg der Quantenausbeute durch α -Substitution mit einer Phenyl-
oder Hydroxymethylgruppe des Benzoinmethyläthers um etwa 40 % führen
wir darauf zurück, daß die α,α -disubstituierten Benzylradikale weniger
mit den Benzoylradikalen rekombinieren als die α -Methoxy-benzylradikale
(s. Tab. 10, S. 63).

Beim Zusatz von Radikalfängern sollte die durch den Verbrauch der
Ausgangsverbindung gemessene Quantenausbeute infolge des Rückgangs
der Rekombination ansteigen. Tatsächlich erhöht sich die Quanten-
ausbeute der Photolyse von Benzoinmethyläther durch Zufuhr von Sauer-
stoff in Methanol um 35 % und in Benzol um nahezu 100 % (s. Tab. 8, S. 61).

Da die Quantenausbeute auch in sauerstoffgesättigter Lösung nicht den
Wert 1 erreicht, vermuten wir, daß nur ein Teil der Primärradikale
durch Reaktion mit Sauerstoff abgefangen wird. Bei höheren Sauerstoff-
drucken sollten jedoch alle gebildeten Primärradikale mit Sauerstoff
reagieren und deshalb eine Quantenausbeute von 1 erhalten werden.

Der Sauerstoff könnte dann aber auch einen Teil der angeregten Moleküle
durch "quenching" desaktivieren.

Für das Ausbleiben der "primären Rekombination" innerhalb des Lösungs-
mittelkäfigs spricht die gefundene Unabhängigkeit der Quantenausbeute
von der Viskosität des Lösungsmittels (s. Tab. 8, S. 61) und von der
Temperatur der Lösung (s. Tab. 9, S. 62) ⁸⁴⁾⁸⁵⁾⁸⁶⁾.

Dieser Befund wird auf die große Differenz der absorbierten Energie
von 78,1 kcal/Mol, die der eingestrahelten Wellenlänge von 366 nm ent-
spricht, und der nötigen α -Spaltungsenergie von ca. 60 kcal/Mol ⁸⁷⁾
zurückgeführt. Die gebildeten Primärradikale sollten also genügend
kinetische Energie enthalten, um den Solventkäfig zu durchstoßen.

Die "primäre Rekombination" der Benzoyl- und α -Methoxy-benzylradikale wird auch durch CIDNF-Studien an Benzoinmethyläther weitgehend ausgeschlossen²²⁾.

Alle Meßergebnisse der Lichtzersetzung von Benzoinäthern sprechen also dafür, daß die angeregten Moleküle vollständig in "freie" Radikale zerfallen (s. Schema 2 und 3).

4. Zerfallsmechanismus von Benzoinmethyläther in sauerstofffreier Lösung

4.1 Allgemeine Betrachtung

Die Bestrahlung von Benzoinmethyläther in Methanol mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm in Abwesenheit von Sauerstoff führt im wesentlichen zu Produkten, die durch α -Dissoziation der Ausgangssubstanz entstehen (s. Tab. 4, S. 54).

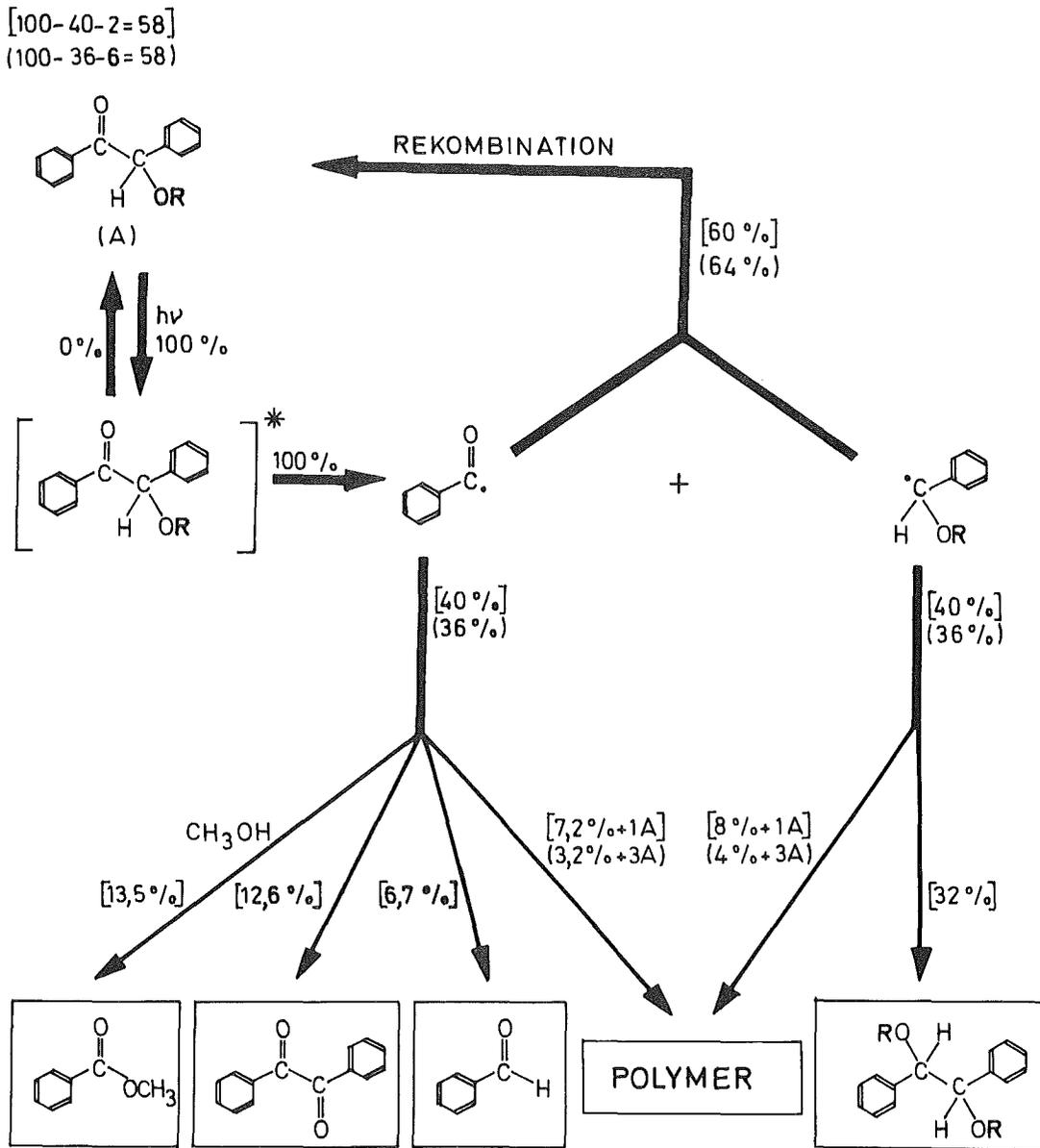
Da in methanolischer Lösung keine Produkte gefunden wurden, die auf eine mit der α -Spaltung konkurrierende Photoreaktion schließen lassen, wird angenommen, daß jedes Molekül nach der Absorption eines Lichtquantens vollständig in Radikale zerfällt (s. Schema 2, vgl. Kap. V, 3.). Falls die Primärradikale keine Ausgangssubstanz angreifen, kann also bei einer Quantenausbeute von 0,42 (s. Tab. 8, S. 61) gefolgert werden, daß 58 % der Benzoyl- und Benzylradikale rekombinieren und 42 % der Primärradikale die Produkte bilden (s. Schema 2).

Da aber neben definierten Produkten auch polymere Stoffe entstehen, vermuten wir, daß die Ausgangssubstanz nicht nur durch Spaltung in Radikale, sondern auch durch Reaktion mit gebildeten Radikalen verbraucht wird.

Unter der Voraussetzung, daß 21 % der umgesetzten Masse zur Bildung von oligomeren und polymeren Stoffen führt, die als "Polymer" zusammengefaßt werden (s. Tab. 4, S. 54), kann der Anteil des Benzoinmethyläthers, der durch Reaktion mit den Primärradikalen verbraucht wird, abgeschätzt werden.

Im oberen Grenzfall werden von 42 umgesetzten Molekülen der Ausgangssubstanz 6 durch den Angriff von ca. 3 Benzoylradikalen und ca. 4 Benzylradikalen verbraucht (s. Schema 2, Zahlen in runden Klammern).

Im unteren Grenzfall werden von 42 umgesetzten Molekülen nur 2 durch Reaktion mit ca. 7 Benzoyl- und ca. 8 Benzylradikalen verbraucht (s. Schema 2, Zahlen in eckigen Klammern).



Schema 2 : Reaktionsmechanismus der Zersetzung von Benzoinmethyl-
äther ($R = CH_3$) in Methanol bei Bestrahlung mit UV-Licht
der Wellenlänge 366 nm in Abwesenheit von Sauerstoff
(Erläuterungen zu den angegebenen Zahlen s. Kap. V, 4.1)

4.2 Dimerisierung und Rekombination der Primärradikale

Die photolytische Zersetzung von Benzoinmethyläther liefert in methanolischer Lösung bei tiefen Temperaturen (s. Abb. 20, S. 70) und in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur (s. Tab. 5, S. 56) überwiegend die Dimerisierungsprodukte der Primärradikale (A, B) Benzil (BB) und Dimethoxydiphenyläthan (AA).

Die gefundene Produktverteilung stimmt gut mit dem theoretischen Verhältnis für statistische Radikalkombinationen überein, wie sie auch von Quinkert und Mitarb.⁸⁸⁾ bei der photolytischen Decarboxylierung von α, α' -phenylsubstituierten Acetonen erhalten wurde (s. Tab. 18). Daraus kann gefolgert werden, daß die gebildeten Benzoyl- und Benzylradikale den gemeinsamen Solventkäfig durchstoßen und anschließend mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit in homogenkinetischen Reaktionen zu Benzil und Dimethoxydiphenyläthan dimerisieren und zum Ausgangsprodukt rekombinieren.

Tabelle 18 : Vergleich der gefundenen Produktverteilung mit der Produktverteilung für statistische Radikalkombinationen bei Bestrahlung von Benzoinmethyläther in Methanol mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm bei -12°C
(A = α -Methoxybenzyl, B = Benzoyl)

		Produktverteilung für statistische Radikalkombinationen	gefundene Produktverteilung	
A + A	<u>Dimerisierung</u> →	AA	1	0,38
A + B	<u>Rekombination</u> →	AB	2	0,64*
B + B	<u>Dimerisierung</u> →	BB	1	0,31

*Dieser Wert wurde berechnet unter der Voraussetzung, daß alle angeregten Moleküle in Radikale zerfallen und 6 von insgesamt 42 verbrauchten Molekülen durch Reaktion mit den Primärradikalen umgesetzt werden (s. Kap. V, 4.1).

Die α -Methoxybenzylradikale dimerisieren unabhängig vom Lösungsmittel (s. Tab. 4, S. 54, Tab. 5, S. 56; Tab. 6, S. 56), von der Konzentration der Ausgangsverbindung (s. Abb. 19, S. 69) und von der Temperatur der Lösung (s. Abb. 20, S. 70) mit hoher Ausbeute (Geschwindigkeitskonstante $k_t \sim 10^9 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$ ⁸⁹⁾⁹⁰⁾).

Die Benzoylradikale hingegen reagieren nur bei tiefen Temperaturen (s. Abb. 20, S. 70) und großen Konzentrationen der Ausgangsverbindung (s. Abb. 19, S. 69), also großen Radikalkonzentrationen während der Belichtung, selektiv zum Benzil.

Bei steigenden Temperaturen und in stark verdünnten Lösungen geht die Dimerisierung der Benzoylradikale zugunsten der Alkoholyse zurück (vgl. Kap. V, 4.5).

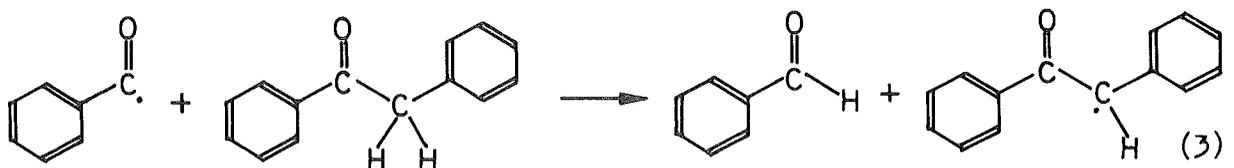
Wie aus der Materialbilanz der Photolyse (s. Abb. 19, S. 69) hervorgeht, scheinen die Benzoylradikale bei kleinen Konzentrationen der Ausgangsverbindung bevorzugt mit dem Benzoinäther unter Bildung polymerer Stoffe zu reagieren (s. Kap. V, 4.4).

4.3 Wasserstoffabstraktion der Primärradikale

Durch massenspektroskopische Analyse der bei Bestrahlung spezifisch deuterierter Benzoinalkyläther gebildeten Produkte konnte gezeigt werden, daß der entstehende Benzaldehyd ausschließlich die benzoyl-seitige Phenylgruppe der Ausgangsverbindung enthält (s. Tab. 12, S. 66).

Da auch der α -Wasserstoff des Benzaldehyds zum großen Teil vom Benzoylphenylring des belichteten Benzoinäthers stammt, vermuten wir, daß die Benzoylradikale den Cyclohexadienwasserstoff des in Reaktion 4 gebildeten Additionskomplexes unter Bildung von Benzaldehyd abstrahieren.

Die Abstraktion eines benzyllischen Wasserstoffatoms vom Ausgangsmaterial durch Benzoylradikale sollte aus energetischen Gründen nur sehr langsam verlaufen, da die Dissoziationsenergien der gebildeten C-H-Bindung von Benzaldehyd und der gespaltenen C-H-Bindung jeweils ca. 85 kcal/Mol⁹¹⁾⁸²⁾ betragen (Reaktion 3). Diese Reaktion, die von Kenyon und Mitarb.¹⁶⁾ für die Bildung von Benzaldehyd bei der Lichtzersetzung von Desoxibenzoin in sauerstofffreier Lösung verantwortlich gemacht wird, spielt jedoch bei der Belichtung von Benzoinmethyläther in Abwesenheit von Sauerstoff nur eine untergeordnete Rolle (s. Tab. 12, S. 66).

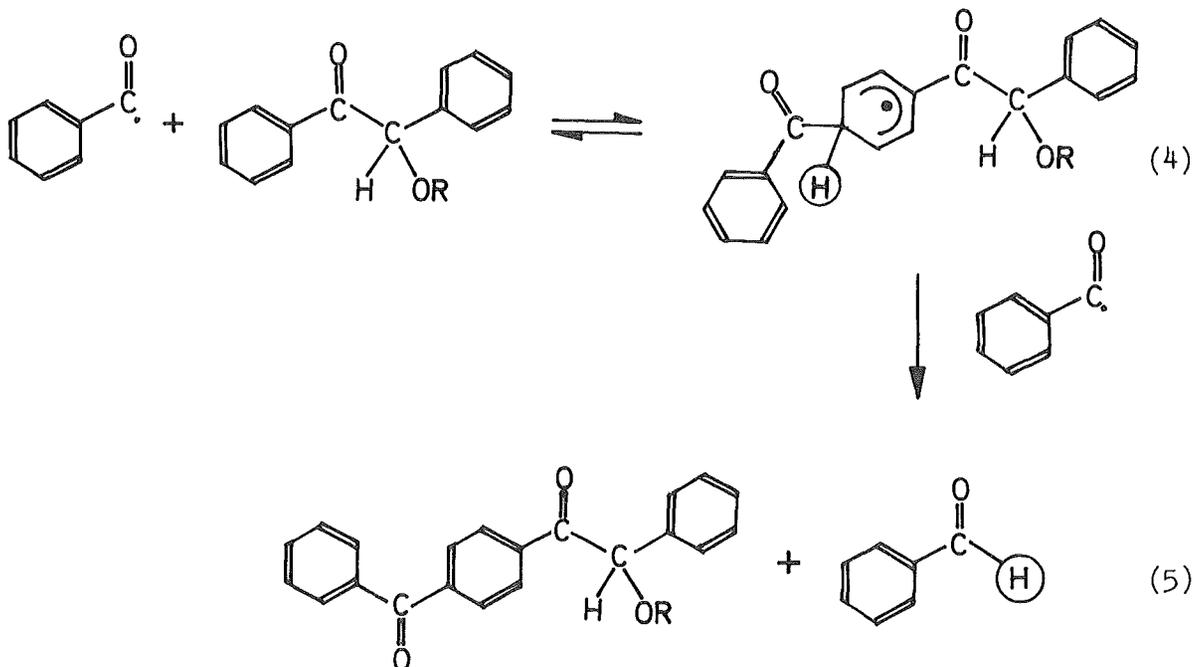


Die α -Methoxyradikale reagieren offensichtlich nicht unter H-Abstraktion zum Methylbenzyläther, da dieses Produkt nur mit extrem kleiner Ausbeute gebildet wird (s. Tab. 4, S. 54).

4.4 Addition der Primärradikale an unumgesetztes Ausgangsmaterial

Aus der Materialbilanz der Belichtung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Methanol (s. Tab. 4, S. 54) geht hervor, daß ein Teil der Benzoyl- und α -Methoxybenzylradikale an der Bildung des polymeren Produktes beteiligt ist.

Als erster Reaktionsschritt für die Polymerenbildung kommt die reversible Addition von Benzoylradikalen an den unumgesetzten Benzoinäther in Frage (Reaktion 4).



Eine vergleichbare Reaktion wird von Beckwith und Leydon⁹²⁾ für die Addition von Benzoylradikalen an Anthracen und von Denney und Klemchuk⁹³⁾ für die intramolekulare Reaktion von 2-(2-Deuterophenyl)-benzoylradikalen formuliert.

Das in Reaktion 4 gebildete Additionsprodukt könnte sich durch Wasserstoffabgabe an Benzoylradikale stabilisieren (Reaktion 5, vgl. Kap. V, 4.3).

Ein Hinweis für die Verschiebung des Gleichgewichts (Reaktion 4) auf die Seite des Additionsproduktes bei Temperaturenniedrigung wird darin gesehen, daß die Summe der nachgewiesenen Folgeprodukte des Benzoylradikals

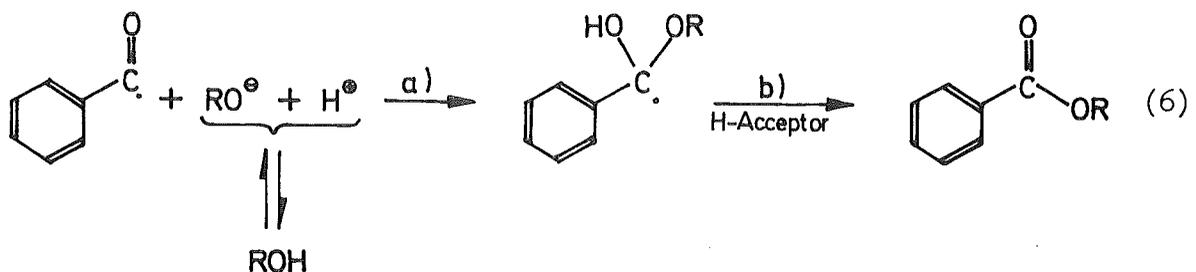
(Benzoessäureester, Benzil, Benzaldehyd) von 0,63 Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther bei 56°C auf etwa 0,5 Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther bei -12°C zurückgeht (s. Abb. 20, S. 70). Diese Tendenz sollte eine erhöhte Ausbeute polymerer Produkte bei Temperaturerniedrigung zur Folge haben.

4.5 Addition der Benzoylradikale an Alkohol und Benzol

Neben der Dimerisierung und der Wasserstoffabstraktion gehen die photolytisch gebildeten Benzoylradikale auch Reaktionen mit dem im Überschuß vorhandenen Lösungsmittel (Alkohole und Benzol) ein. Dieses Resultat ergibt sich aus der massenspektroskopischen Analyse der durch Photolyse spezifisch deuterierter Benzoinäther erhaltenen Produkte (s. Tab. 11, S. 65 und Tab. 5, S. 56).

In Methanol und Äthanol als Lösungsmittel reagieren etwa ebenso viele Benzoylradikale mit dem Alkohol zum Benzoessäureester wie unter Dimerisierung zum Benzil (s. Tab. 13, S. 67).

Wir vermuten, daß die Esterbildung durch Addition eines Alkoholmoleküls an das Benzoylradikal und Stabilisierung des gebildeten Halbacetals durch Wasserstoffabgabe an einen Acceptor erfolgt (Reaktion 6a und 6b).



Der Wasserstoff des Halbacetalradikals könnte von einem Zwischenprodukt, das zur Bildung polymerer Produkte führt, aufgenommen werden.

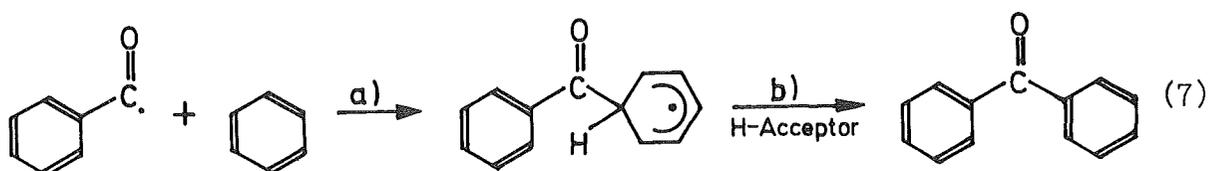
Die Abnahme der Benzoessäureesterausbeute beim Übergang von Methanol zu Äthanol, Isopropanol und tert-Butanol und beim Übergang von CH_3OH zu CH_3OD (s. Tab. 13, S. 67) kann mit der Abnahme der Autoprotolysekonstante in gleicher Reihenfolge zusammenhängen (s. Tab. 19).

Tabelle 19 : Zusammenhang von Benzoesäureesterausbeute und p_K -Wert der Autoprotolysenkonstante bei der Belichtung von Benzoinmethyläther in Alkoholen (sauerstofffrei)

Lösungsmittel	p_K -Wert der Autoprotolysenkonstante (25°C) ⁹⁴⁾	Benzoesäureester (Mol/umgesetzte Mol Benzoinmethyläther)
Methanol	16,68	0,32
Äthanol	18,88	0,25
Isopropanol	20,80	0,13
tert-Butanol	?	0

Die Reaktion der Benzoylradikale mit dem im großen Überschuß vorhandenen Methanol erfordert offensichtlich eine Aktivierungsenergie, da die Esterausbeute mit steigender Temperatur auf Kosten der Benzil- und Aldehydausbeute zunimmt (s. Abb. 20, S. 70).

Für die Bildung von Benzophenon durch Lichtzerersetzung von Benzoinmethyläther in Benzol (s. Tab. 5, S. 56) kann in Übereinstimmung mit dem Reaktionsmechanismus der Addition von Methylradikalen an aromatische Kohlenwasserstoffe ⁹⁵⁾ der folgende Reaktionsweg angenommen werden:



Der im 1. Teilschritt gebildete Additionskomplex stabilisiert sich dabei durch Abgabe eines Wasserstoffatoms an den Acceptor.

Benzophenon tritt auch als Nebenprodukt der thermischen Zersetzung von Azodibenzoyl in Benzol auf ⁹⁶⁾.

5. Zerfallsmechanismus von Benzoinmethyläther in sauerstoffgesättigter methanolischer Lösung

5.1 Allgemeine Betrachtung

Die Zersetzung von Benzoinmethyläther in sauerstoffhaltigem Methanol führt ausschließlich zu definierten Produkten, die einen Bruch der zentralen C-C-Bindung voraussetzen (s. Tab. 7, S. 58 und Schema 3). Im Gegensatz zur Photolyse in Abwesenheit von Sauerstoff werden keine polymeren Stoffe gebildet, die gemessene Quantenausbeute (s. Tab. 8, S. 61) wird also nicht durch sekundäre Reaktionen der Primärradikale mit der Ausgangsverbindung verfälscht (vgl. Kap. V, 4.1).

Durch photolytische Zersetzung spezifisch deuterierter Benzoinäther in Methanol und massenspektroskopische Analyse der Produkte wurde gezeigt, daß der in Gegenwart von Sauerstoff gebildete Benzoessäureester den Benzylphenylring und die Alkoxygruppe des belichteten Benzoinäthers enthält (s. Tab. 14, S. 71). Der in sauerstoffhaltiger Lösung entstehende Benzaldehyd enthält den benzylseitigen Phenylring und den Benzylwasserstoff der Ausgangsverbindung (s. Tab. 14, S. 71). Die Produkte Benzoessäureester und Benzaldehyd treten also in Gegenwart und in Abwesenheit von Sauerstoff auf, werden aber in sauerstoffhaltiger Lösung vom Benzyl- und in sauerstofffreier Lösung vom Benzoylfragment des Benzoinäthers gebildet.

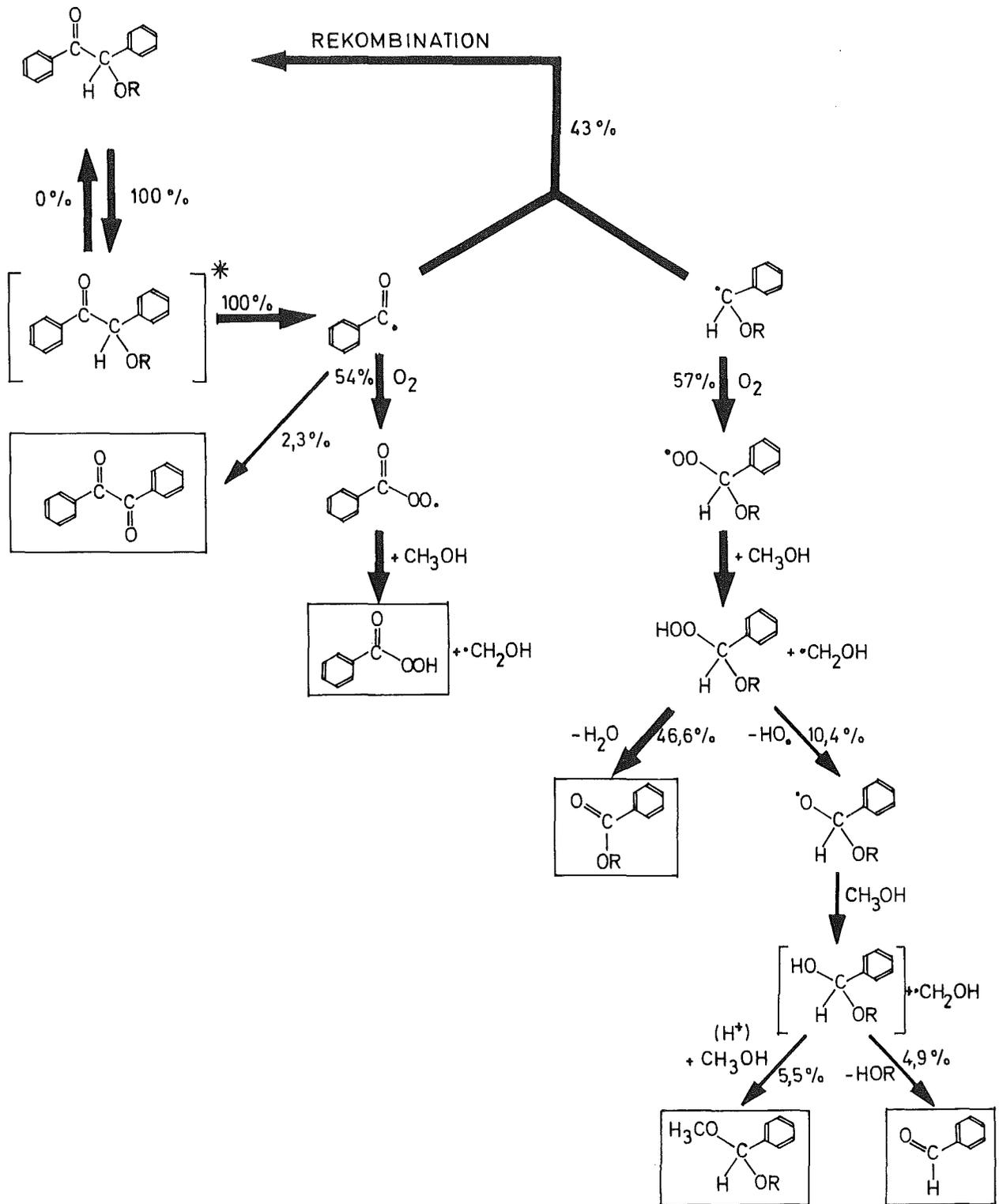
Als Folgeprodukt des Benzoylradikals wurde Perbenzoessäure nachgewiesen (s. Tab. 7, S. 58 und Kap. IV, 3.2.2).

5.2 Reaktion der Primärradikale mit Sauerstoff

Der beobachtete Verbrauch von Sauerstoff sowie die Bildung von Oxidationsprodukten der Primärradikale und des Lösungsmittels führen zu dem Schluß, daß die nicht zum Ausgangsprodukt zurückreagierenden Primärradikale $R\cdot$ im ersten Reaktionsschritt mit dem gelösten Sauerstoff zu Peroxiradikalen reagieren (Reaktion 8).



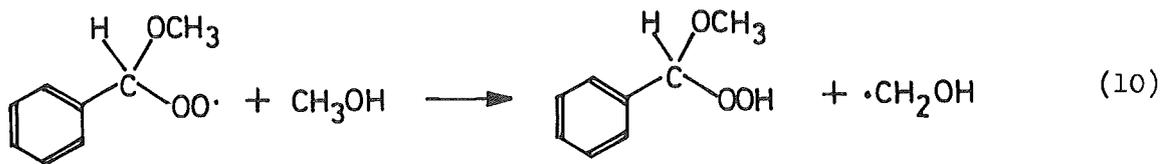
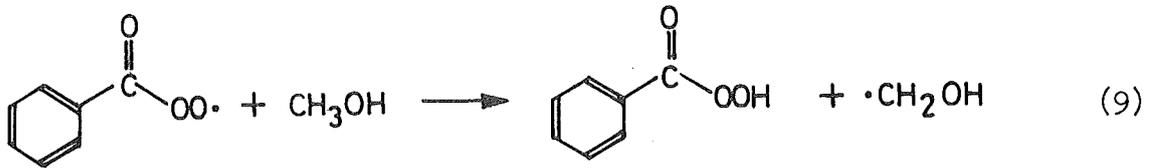
Diese Additionsreaktionen sollten in sauerstoffgesättigter Lösung mit großer Geschwindigkeit nahezu diffusionskontrolliert verlaufen ($k_2 \sim 10^9 \text{ l/Mol}\cdot\text{sec}^{97}$).



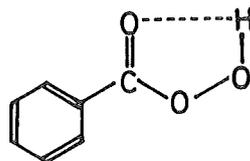
Schema 3 : Reaktionsmechanismus der Zersetzung von Benzoinmethyläther in Methanol bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm in Anwesenheit von Sauerstoff

5.3 Wasserstoffabstraktion der Benzoyl- und Benzyl-peroxiradikale

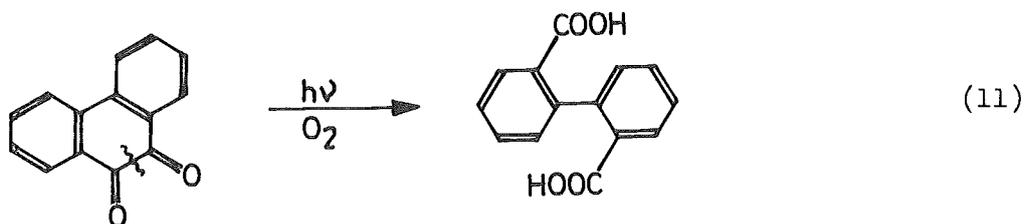
Die durch Anlagerung von Sauerstoff entstandenen Benzoyl- und α -Methoxybenzyl-peroxiradikale reagieren vermutlich durch Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel Methanol zur entsprechenden Persäure bzw. zum Hydroperoxid (Reaktion 9 und 10).



Die Abstraktion des Wasserstoffatoms vom Methanol, die eine Energie von ca. 92 kcal/Mol⁹¹⁾ erfordert, sollte in Reaktion 9 besonders begünstigt sein, da sich die entstehende Perbenzoesäure durch Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke stabilisieren kann⁹⁸⁾⁹⁹⁾¹⁰⁰⁾.



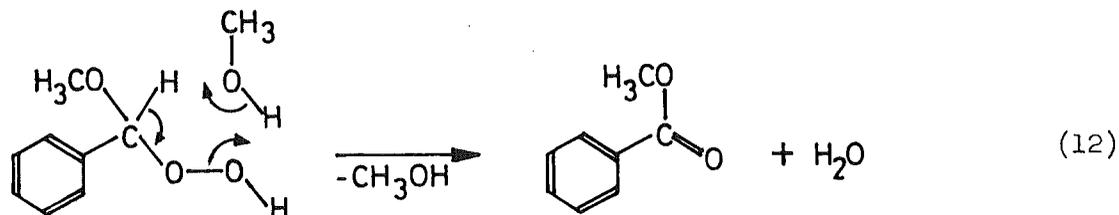
Wie aus der Titration (s. Abb. 13, S. 51) und der Formaldehydbestimmung (s. Abb. 12, S. 47) der bestrahlten Lösung in Zeitabständen nach Belichtungsende hervorgeht, zerfällt die Perbenzoesäure in methanolischer Lösung relativ langsam unter Bildung von Benzoesäure und Formaldehyd⁶⁸⁾. Die Bildung von Diphensäure durch Belichtung von Phenanthrenchinon in Toluol sollte in analoger Weise verlaufen (Reaktion 11)¹⁰¹⁾.



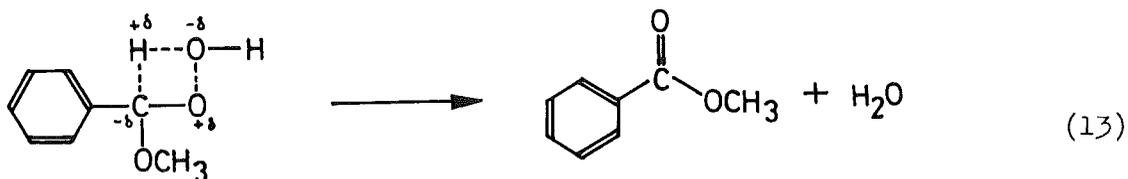
5.4 Zerfall des postulierten α -Methoxy-benzylhydroperoxids

Das in Lösung instabile aromatische Hydroperoxid zersetzt sich während der Belichtungsperiode hauptsächlich durch Dehydratisierung zum Benzoesäuremethylester ¹⁰²⁾.

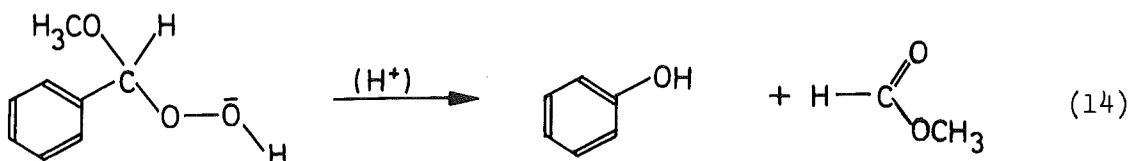
Die Abspaltung von Wasser könnte über einen sechsgliedrigen Übergangszustand erfolgen, wie er von Sharp und Patrick ¹⁰³⁾ formuliert wird (Reaktion 12).



Auch eine Vierzentreneliminierung, die von Tsang ¹⁰⁴⁾ für den unimolekularen Zerfall von tert-Butanol beschrieben wird, erscheint aus energetischen Gründen möglich, da diese Reaktion mit etwa 50 kcal/Mol exotherm verläuft ¹⁰⁵⁾ (Reaktion 13).



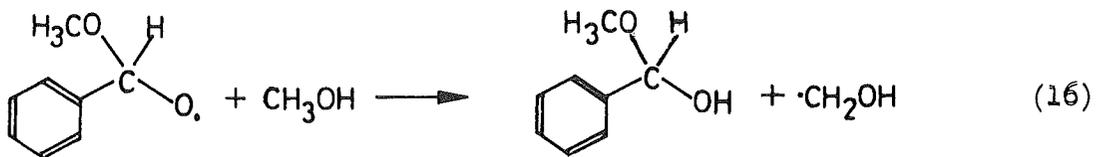
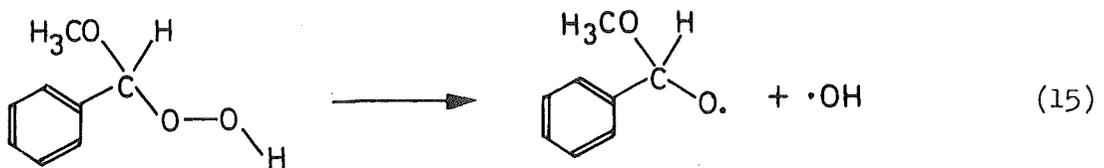
Da die Belichtung von Benzoinmethyläther in sauerstoffhaltigem Methanol zur Bildung von Säuren führt, könnte bei hohen Umsätzen infolge Protonisierung der O-H-Gruppe Wasser abgespalten werden und in einer zur Phenolsynthese nach Hock ¹⁰⁶⁾ analogen Umlagerungsreaktion Phenol und Ameisensäuremethylester gebildet werden (Reaktion 14).



Das Ausbleiben dieser Reaktion auch bei hohen Umsätzen wird auf die nicht ausreichende Acidität der methanolischen Lösung zurückgeführt.

Das in Reaktion (10) gebildete α -Methoxybenzyl-hydroperoxid kann während der Belichtung auch durch unimolekularen homolytischen Bruch der O-O-Bindung zerfallen¹⁰³⁾ (Reaktion 15).

Das dabei entstehende Alkoxyradikal sollte durch Wasserstoffabstraktion ein Benzaldehydhälbacetal bilden (Reaktion 16; $D_{OH}^{\circ} = 104 \text{ kcal/Mol}$ ¹⁰⁷⁾).



Im Anschluß an Reaktion 16 kann sich das Hälbacetal mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit zum Vollacetal und durch Abgabe von CH_3OH zum Benzaldehyd umsetzen (s. Schema 3).

Die Bildung von Benzaldehyd aus Benzylradikalen und Sauerstoff in Methanol wird auch von Meiggs und Mitarb.⁸⁹⁾ bei der Photodissoziation von Phenyllessigsäurebenzylester formuliert (Reaktion 17).

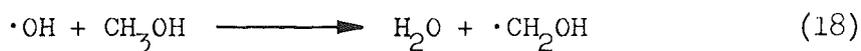


5.5 Bildung und Zerfall des Hydroxymethylperoxi-radikals

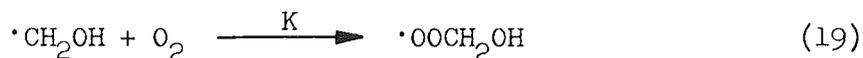
Im Gegensatz zur Photolyse von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Methanol wird in Anwesenheit von Sauerstoff auch das Lösungsmittel zersetzt.

Bei Gültigkeit des in Schema 3 angegebenen Reaktionsmechanismus werden in den Reaktionen 9, 10 und 16 etwa 2,13 Mol Hydroxymethylradikale und in Reaktion 15 etwa 0,19 Mol Hydroxylradikale beim Zerfall eines Mols Benzoinmethyläther in sauerstoffgesättigtem Methanol gebildet (vgl. Tab. 7, S. 58).

Das in Reaktion 15 gebildete $\cdot\text{OH}$ -Radikal sollte in Anbetracht der großen Dissoziationsenergie für die HO-H-Bindung ($D^0 = 119 \text{ kcal/Mol}^{91}$) in schneller Reaktion ein Wasserstoffatom vom Lösungsmittel abstrahieren¹⁰⁷, wobei weitere 0,19 Mol Hydroxymethylradikale entstehen (Reaktion 18).



Die durch Wasserstoffabgabe entstandenen Hydroxymethylradikale reagieren mit dem im Überschuß vorhandenen Sauerstoff zu Hydroxymethylperoxi-radikalen (Reaktion 19, $K \sim 2,3 \cdot 10^9 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}^{108}$).



Beim Zerfall eines Mols Benzoinmethyläther sollten also insgesamt 2,32 Mol Hydroxymethylperoxi-radikale gebildet werden.

Als Folgeprodukte dieser Radikale fanden wir Ameisensäure, Perameisensäure, Formaldehyd mit insgesamt 2,24 Mol und 1,1 Mol Wasserstoffperoxid beim Zerfall eines Mols Benzoinäther (s.Tab.7, S.58 und Tab.20).

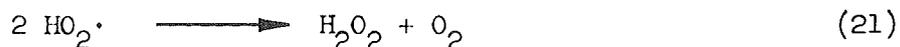
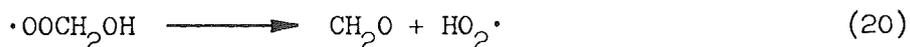
Tabelle 20 : Materialbilanz der Produktbildung des postulierten Hydroxymethylperoxi-radikals bei der Belichtung von Benzoinmethyläther in sauerstoffgesättigtem Methanol

postuliertes Peroxiradikal (Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther)	gefundene Produkte (Mol/umgesetzte Mol Benzoinäther)
2,32 $\cdot\text{OOCH}_2\text{OH}$	1,4 HCOOH 0,46 HCO_2H 0,38 HCHO <hr/> Σ 2,24 1,1 H_2O_2
(2,32 C; 6,96 H; 6,96 O)	(2,24 C; 6,68 H; 6,76 O)

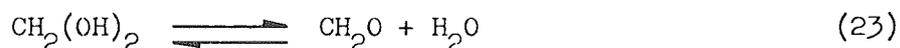
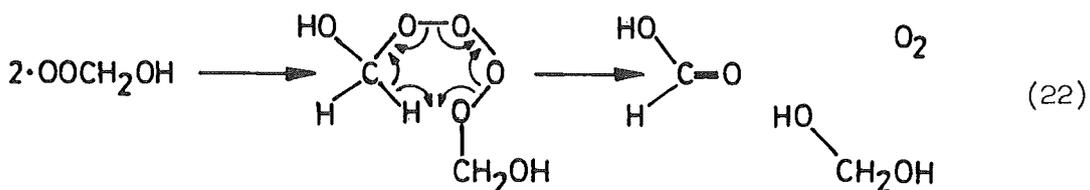
Die in Tab. 20 dargestellte C,H,O-Bilanz läßt auf einen Zerfallsmechanismus des postulierten Hydroxymethylperoxi-radikals schließen, bei dem kein Sauerstoff abgespalten wird. Der vorgeschlagene Mechanismus (s. Schema 3) erforderte demnach einen Sauerstoffverbrauch von 4,26 Mol beim Zerfall eines Mols Benzoinmethyläther, gefunden wurden jedoch nur 3,2 Mol O₂. Die Differenz von ca. 1 Mol vermögen wir nicht zu erklären.

Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten des Hydroxymethylperoxi-radikals sind von mehreren Arbeitsgruppen studiert worden:

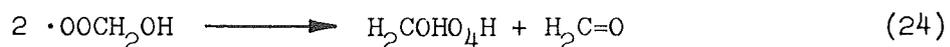
Czapski und Dorfman ¹⁰⁹⁾ formulieren einen unimolekularen Zerfall zu Formaldehyd und H₂O₂ (Reaktion 20 und 21).



In Analogie zur bimolekularen Reaktion von α -Methyl-benzylperoxi-radikalen ¹¹⁰⁾ schlagen Choi und Lichtin ¹¹¹⁾ einen bimolekularen Zerfallsmechanismus über einen cyclischen Übergangszustand vor (Reaktion 22 und 23).



Henglein und Mitarb. ¹¹²⁾¹¹³⁾ postulieren einen bimolekularen Zerfall unter Bildung von Formaldehyd und eines Hydrotetroxids (Reaktion 24), das sich nach Abspaltung von Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid und Formaldehyd umsetzt.



Die bisher genannten Zerfallsreaktionen des Hydroxymethylperoxi-radikals führen zu einer Produktverteilung, die nicht mit der in unserem System in Einklang steht. Besonders signifikant ist die hohe Ausbeute von Ameisensäure, die wir im Gegensatz zu den genannten Autoren bestimmt haben (s. Tab. 7, S. 58).

Eine sekundäre Reaktion des primär gebildeten Formaldehyds scheint nicht aufzutreten, da sowohl die Bildung von Formaldehyd als auch die Bildung von Ameisensäure proportional zur Belichtungszeit, ausgehend von sehr kleinen Umsätzen erfolgt (s. Abb. 17, S. 60). Eine derartige Reaktion wird von Bielski und Allen ¹¹⁴⁾ bei der γ -Radiolyse einer wässrigen Lösung von Äthanol beschrieben, wobei die Bildung von Essigsäure ab einem bestimmten Umsatz durch Sekundärreaktion des primär gebildeten Acetaldehyds erfolgt.

Downes und Sutton ¹¹⁵⁾ beschreiben die Abhängigkeit der Produkte Ameisensäure und Formaldehyd vom p_H -Wert bei der γ -Radiolyse sauerstoffhaltiger wässriger Lösungen von Methanol und bei der Photolyse von Wasserstoffperoxid in sauerstoffgesättigten Methanol-Wasser-Mischungen (s. Abb. 21).

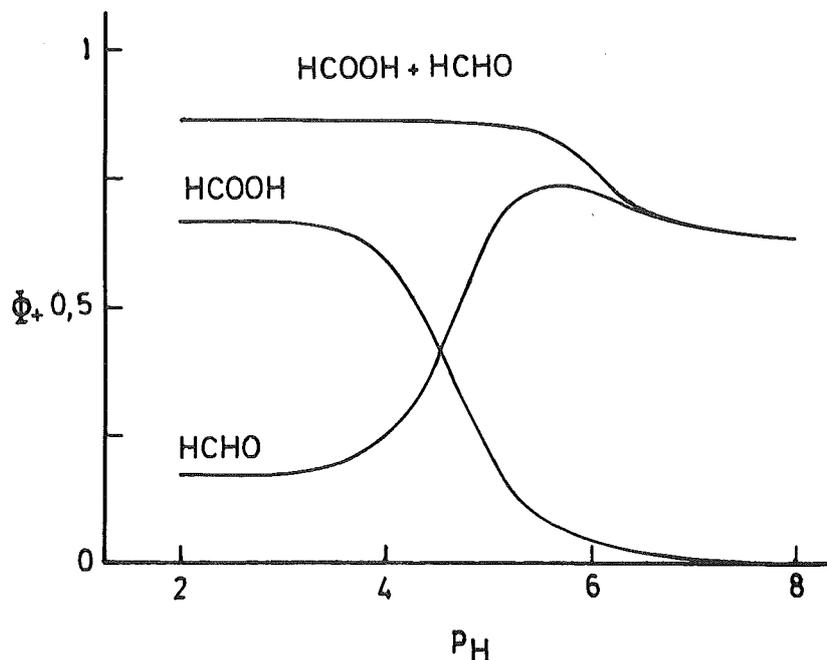
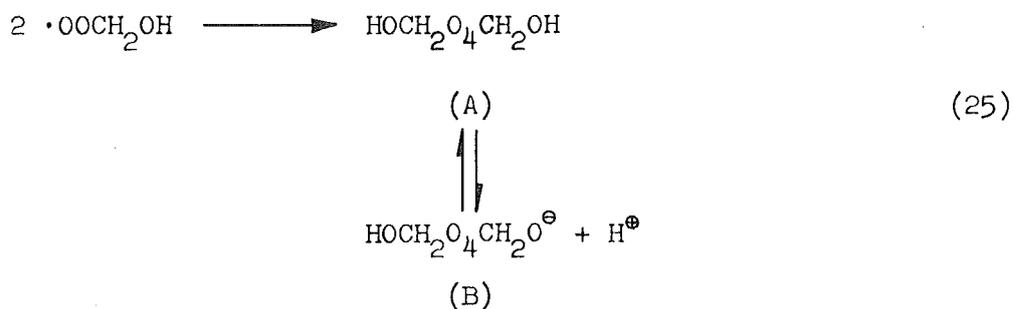


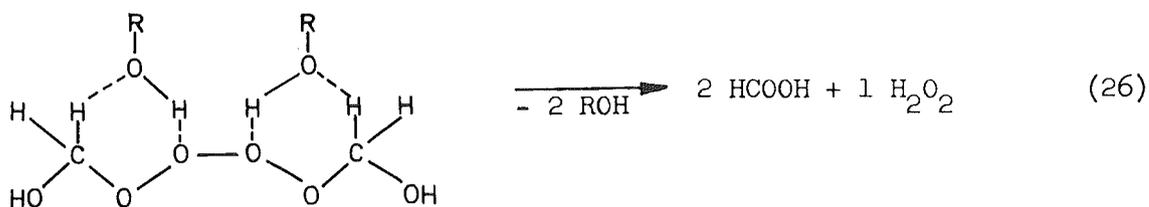
Abb. 21 : Produktquantenausbeuten von Formaldehyd und Ameisensäure bei der Photolyse wässriger Lösungen von H_2O_2 ($3,5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$) / CH_3OH (10^{-2} Mol/l) / O_2 ($1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$) in Abhängigkeit vom p_H -Wert (nach Downes und Sutton ¹¹⁵⁾).

Aus Abb. 21 ist ersichtlich, daß bei $p_H = 2$ ein Verhältnis von 3,8/1 für HCOOH/HCHO erreicht wird, das gut mit dem gefundenen Wert von 3,7/1 in unserem System übereinstimmt.

Die Ursache für die p_H -Abhängigkeit der Produktbildung sehen Downes und Sutton darin, daß die Hydroxymethylperoxy-radikale in einer Reaktion 2. Ordnung kombinieren und die Spezies A bilden (Reaktion 25), die in einem p_H -abhängigen Gleichgewicht mit Spezies B steht.



Während die Zersetzung von B lediglich zur Bildung von Formaldehyd führt, kann A, das in saurer Lösung undissoziiert vorliegt, über einen zweifach sechsgliedrigen Übergangszustand zu Ameisensäure und H_2O_2 im Verhältnis 2/1 zerfallen (Reaktion 26):



Da die Bestrahlung von Benzoinmethyläther in sauerstoffgesättigtem Methanol 2,8 Säureäquivalente/umgesetzte Mol liefert (s. Tab. 7, S.58), ist die Lösung bereits nach kurzen Belichtungszeiten sauer. Deshalb vermuten wir, daß in unserem System Ameisensäure und Wasserstoffperoxid ebenfalls nach Reaktion 26 gebildet werden.

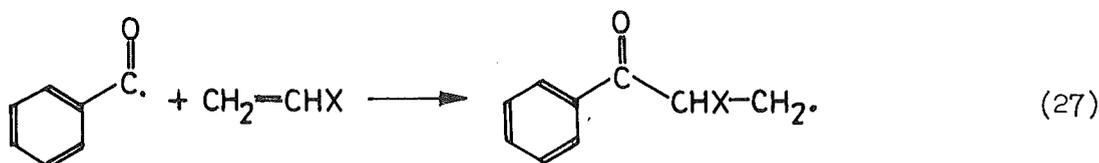
Das Auftreten von Perameisensäure führen wir darauf zurück, daß in unserem System auch andere Reaktionen mit anderen Zwischenprodukten eine Rolle spielen (vgl. Schema 3).

6. Benzoinmethyläther als Polymerisationsstarter

Die meisten polymerisierbaren Vinylverbindungen absorbieren Licht nur unterhalb 320 nm, während die gebräuchlichen UV-Lampen ihre Emissionsmaxima im Bereich zwischen 300 und 450 nm haben. Deshalb müssen den monomeren Substanzen sog. "Photostarter" oder "Photoinitiatoren" zugegeben werden, die das eingestrahlte Licht absorbieren und dabei polymerisationsauslösende Radikale bilden ¹¹⁶⁾.

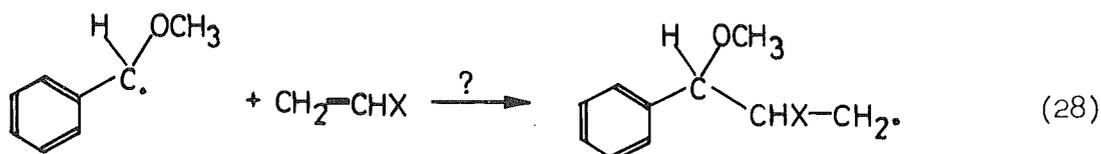
Die untersuchten Benzoinäther erfüllen einen großen Teil der Bedingungen, die für einen effektiven Photostarter gestellt werden ¹¹⁷⁾: z. B. große Quantenausbeute der Radikalbildung (s. Tab. 10, S. 63), große Extinktion zwischen 300 und 400 nm (s. Kap. III, 1.), keine Eigenfarbe, keine Verfärbung bei Belichtung, thermische Stabilität, gute Löslichkeit.

Da die Bestrahlung einer sauerstofffreien methanolischen Lösung von N,N'-Methylenbisacrylamid in Anwesenheit von Benzoinmethyläther zur Polymerisation führt (s. Kap. IV, 4.), wird angenommen, daß die photolytisch gebildeten Benzoylradikale an das Monomer addieren und die Kettenreaktion einleiten (Reaktion 27).



Die Addition von Benzoylradikalen an Olefine ist in der Literatur wohlbekannt ¹¹⁸⁾¹¹⁹⁾, so daß ein Kettenstart durch das bei der Photolyse von Benzoinmethyläther gebildete Benzoylradikal wahrscheinlich ist. Dieser Befund wird dadurch gestützt, daß sowohl die Dimerisierung als auch die Wasserstoff-Abstraktion photolytisch erzeugter Benzoylradikale schon in Gegenwart geringer Mengen olefinischer Verbindungen unterbleibt ³⁾.

Die Frage, ob das substituierte Benzoylradikal auch in der Lage ist eine Kettenreaktion zu starten (Reaktion 28), kann nicht ohne weiteres beantwortet werden:

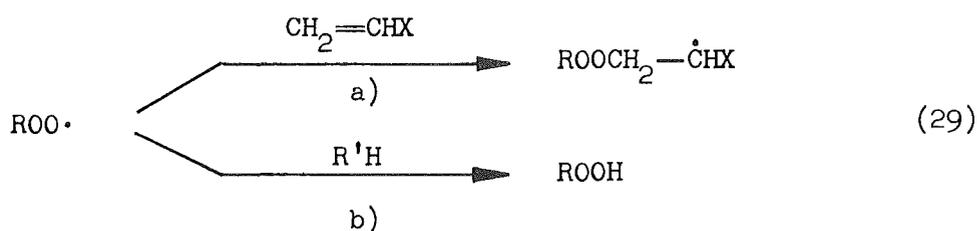


Untersuchungen von Heine ³⁾ zeigen, daß Benzylätherradikale sogar in Anwesenheit von Piperylen und Styrol dimerisieren. Andererseits addieren thermisch erzeugte Alkoxy-benzylradikale an Maleinsäureanhydrid ¹²⁰⁾.

Da bei Photopolymerisationen die Konzentration des Starters nur etwa 1 bis 2 % der ungesättigten Verbindung beträgt und die Beweglichkeit der Radikale durch das Gelieren der Lösung stark eingeschränkt wird, ist es dennoch möglich, daß auch Benzylradikale an die Doppelbindung des Monomeren addieren und somit Polymerisationsketten starten ³⁾.

Der von Mochel und Mitarb. ¹²¹⁾ beobachtete Einbau von Radioaktivität in das polymere Produkt bei der Photopolymerisation von Methacrylsäuremethylester in Gegenwart von [Methyl-¹⁴C]-benzoinmethyläther könnte durch die Reaktion der α -Methoxy-benzylradikale mit wachsenden Ketten unter Kettenabbruch erklärt werden.

Das Ausbleiben einer "sichtbaren" Polymerisation (s. Kap. V, 4.) von N-N'-Methylenbisacrylamid durch Photoinitiiierung mit Benzoinmethyläther in Anwesenheit von Sauerstoff kann darauf zurückgeführt werden, daß die Primärradikale des Starters mit Sauerstoff zu Peroxiradikalen reagieren, die nicht an die Doppelbindung des Monomeren addieren (Reaktion 29a), sondern in bevorzugter Reaktion Wasserstoff vom Lösungsmittel abstrahieren (Reaktion 29b).



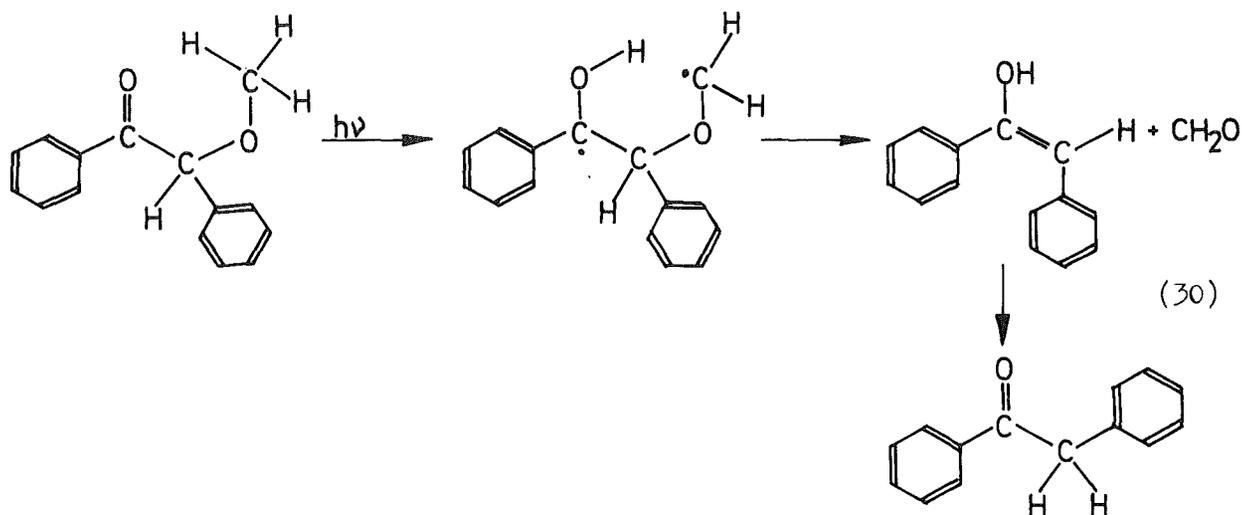
Das Ausbleiben einer Trübung der Lösung kann aber auch damit erklärt werden, daß die primären Peroxiradikale zwar an die olefinische Doppelbindung addieren, die entstehende Kette aber nur zu kurzen Gliedern infolge von Kettenabbruchreaktionen führt.

7. Ausschluß konkurrierender Photoreaktionen

Eine Reihe von Reaktionen, die als Konkurrenzreaktionen der α -Dissoziation von Benzoinäthern ablaufen könnten, wurden ausgeschlossen, da die zu erwartenden Produkte nicht nachgewiesen wurden (vgl. Kap. III, 2.).

7.1 Photoeliminierung (Norrish Typ II)

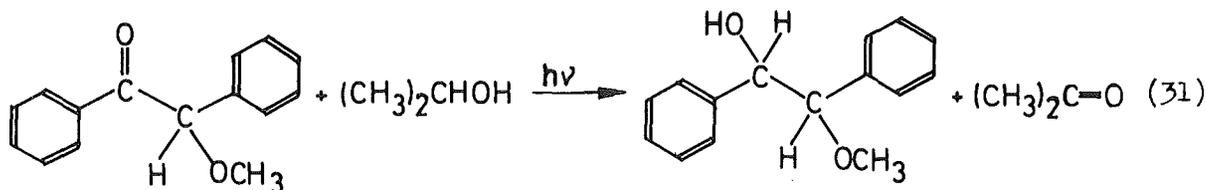
Die "Typ II"-Reaktion sollte in Analogie zur Photolyse von α -Methoxyacetophenon¹¹⁾ bei der Belichtung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreier Lösung zur Bildung von Desoxibenzoin und Formaldehyd führen. Diese Produkte würden nach folgendem Mechanismus gebildet¹²²⁾¹²³⁾:



Das Ausbleiben dieser Reaktion zeigt den starken Einfluß des α -Phenylsubstituenten auf das photochemische Verhalten der α -Alkoxyphenonverbindungen.

7.2 Intermolekulare Photoreduktion

Die Reduktion der Carbonylgruppe des Benzoinäthers könnte in sauerstofffreien Lösungsmitteln mit leicht abstrahierbarem Wasserstoff wie isopropanol zur Bildung von Carbinolen führen¹²⁾¹³⁾ (Reaktion 31).



Das bei dieser Reaktion zu erwartende Aceton wurde zwar gebildet (s. Abb. 18, S.68); das gleichzeitig zu erwartende Hydrobenzoinmethyläther konnte aber nicht im Photolysegemisch nachgewiesen werden.

Die angeregte Carbonylgruppe des Benzoinäthers reagiert also wahrscheinlich z.T. unter Wasserstoffabstraktion in isopropanolischer Lösung, wobei ein Semipinacolradikal auftreten sollte. Dieses Radikal abstrahiert jedoch kein weiteres H-Atom und disproportioniert auch nicht, da in beiden Fällen Hydrobenzoinmonomethyläther als Produkt entstehen sollte.

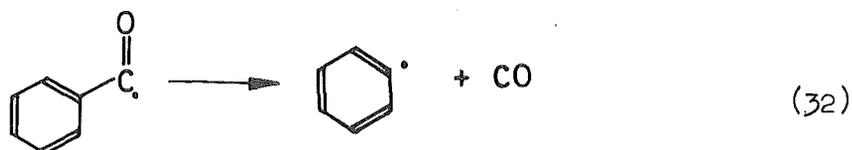
Die H-Abstraktion von Semipinacolradikalen spielt bei der Photolyse von α, α, α -Trimethyl-acetophenon¹²⁾¹³⁾ und die Disproportionierung bei der Photolyse von Benzil¹²⁴⁾¹²⁵⁾¹²⁶⁾ eine Rolle.

7.3 Cyclisierung zum 2-Phenyl-benzofuran

Das Ausbleiben der Photocyclisierung von Benzoinalkyläthern ist eine Bestätigung der Ergebnisse von Sheehan und Wilson¹⁸⁾, die eine Ringschlußreaktion nur bei der Belichtung von α -Phenyl-acetophenonen mit elektronenziehenden α -Substituenten beobachteten (s. Schema 1, S. 2).

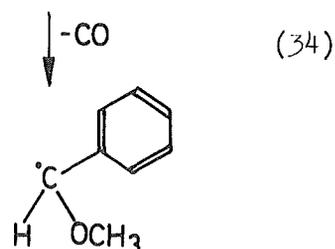
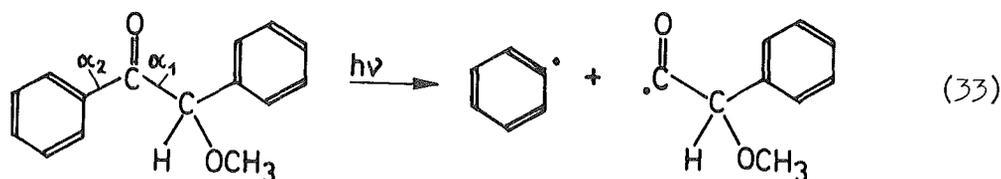
7.4 Decarbonylierung

Als Kohlenmonoxid-abspaltende Spezies käme das durch α -Spaltung gebildete Benzoylradikal in Frage (Reaktion 32).



Die Decarbonylierung dieses Radikals ist jedoch unwahrscheinlich, da sie eine größere Aktivierungsenergie erfordert und deshalb erst bei höheren Temperaturen auftreten sollte⁸²⁾¹²⁷⁾.

Eine weitere Möglichkeit der Bildung von Kohlenmonoxid wäre die Abspaltung vom α -Methoxy- α -phenylacetylradikal (Reaktion 34), das in Reaktion 33 durch α_2 -Spaltung von Benzoinmethyläther entstehen könnte.

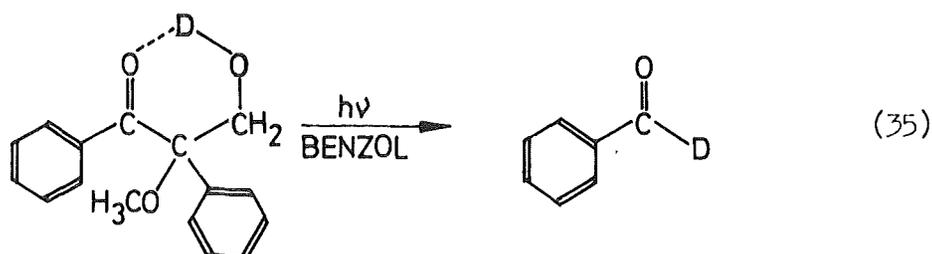


Die Decarbonylierung von Phenyl-acetylradikalen, die von Schaffner und Mitarb. ¹²⁸⁾ und Robbins und Eastman ¹²⁹⁾ intensiv studiert wurde, sollte mit hoher Ausbeute verlaufen, weil dabei resonanzstabilisierte Benzylradikale entstehen.

Die α_2 -Spaltung von Benzoinmethylläther könnte bei Belichtung in sauerstoffhaltiger Lösung eine sehr untergeordnete Rolle spielen, da hierbei geringe Mengen Kohlenmonoxid und Benzol nachgewiesen wurden (s. Tab. 7, S. 58).

7.5 Intramolekulare Wasserstoffabstraktion von α -Hydroxymethylbenzoinmethylläther

Eine intramolekulare H-abspaltung unter Bildung von Benzaldehyd beim Belichten von α -Hydroxymethylbenzoinmethylläther in Benzol (Reaktion 35) kann ausgeschlossen werden, da die O-D-markierte Ausgangsverbindung kein α -Deuterobenzaldehyd lieferte (s. Tab. 12, S. 66). Eine vergleichbare Reaktion wird für die Bildung von Benzaldehyd bei der Lichtzersetzung von Benzoin verantwortlich gemacht ¹³⁰⁾.



VI Z U S A M M E N F A S S U N G

- 1) Es wurden folgende substituierte und deuterierte Benzoinäther synthetisiert und charakterisiert:

Benzoinäthyläther; α -Methyl-benzoinmethyläther; α -Deutero-benzoinmethyläther; Benzoinmethyl-(d₃)-äther; 2',3',4',5',6'-Pentadeutero-benzoinmethyläther; Dekadeutero-benzoinmethyläther; α -Hydroxymethyl-(O-D)-benzoinmethyläther.

- 2) Die Quantenausbeuten der Photolyse von Benzoinäthern bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm wurde in Abhängigkeit von den α -Substituenten, von der Äthergruppe, vom Lösungsmittel, von der Konzentration der Ausgangssubstanz, von der Temperatur der Lösung und vom Sauerstoffdruck gemessen.

- 3) Die durch den Verbrauch des Benzoinäthers bestimmte Quantenausbeute der lichtinduzierten Zersetzung von Benzoinäthern erreicht deshalb nicht den Maximalwert 1, weil die Ausgangsverbindung durch Rekombination der Primärradikale z.T. zurückgebildet wird.

Der Anstieg der Quantenausbeute infolge Sauerstoffsättigung von 0,42 auf 0,57 in Methanol und von 0,41 auf 0,79 in Benzol wird darauf zurückgeführt, daß die primär gebildeten Benzoyl- und Benzylradikale durch Reaktion mit Sauerstoff abgefangen werden und die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination verringert wird.

- 4) Der radikalische Verlauf der Photospaltung von Benzoinmethyläther in Benzoyl- und α -Methoxybenzylradikale wird durch den direkten ESR-spektroskopischen Nachweis dieser Radikale während der Belichtung gesichert.

- 5) Als Endprodukte der photolytischen α -Spaltung von Benzoinmethyläther in sauerstofffreiem Methanol wurden 1,2-Dimethoxy-1,2-diphenyläthan, Benzil, Benzoessäuremethylester und Benzaldehyd mit insgesamt 78 %iger Ausbeute bestimmt.

Die lichtinduzierte Zersetzung von Benzoinmethyläther in sauerstoffhaltigem Methanol führt zur Bildung von Perbenzoesäure, Benzoesäuremethylester, Benzaldehyddimethylacetal, Benzaldehyd und Benzil mit 100 %iger Ausbeute.

- 6) Der Reaktionsmechanismus der durch Photofragmentierung gebildeten Primärradikale wurde durch die Produktanalyse der Zersetzung spezifisch deuterierter Benzoinäther aufgeklärt:

In Abwesenheit von Sauerstoff dimerisieren die Primärradikale mit großer Ausbeute, in Anwesenheit von Sauerstoff reagieren sie über Peroxiradikale zu den Endprodukten.

In sauerstoffhaltigem Methanol als Lösungsmittel sind Benzoesäuremethylester und Benzaldehyd Folgeprodukte des α -Methoxybenzylradikals, in sauerstofffreiem Methanol dagegen Folgeprodukte des Benzoylradikals.

- 7) Als Hauptzersetzungsprodukte des Lösungsmittels bei Bestrahlung von Benzoinmethyläther in sauerstoffgesättigtem Methanol wurden Ameisensäure und Wasserstoffperoxid nachgewiesen. Nebenprodukte sind Perameisensäure und Formaldehyd.

Ein Mechanismus der Bildung von Ameisensäure und Wasserstoffperoxid wird diskutiert.

- 8) Die Funktion von Benzoinäthern als Photostarter radikalischer Polymerisationsvorgänge wird erläutert.

Literaturverzeichnis

- 1) M. M. Renfrew
US-Pat. 2448828, 7. Sept. 1948, Du Pont
- 2) J. L. Crandall
US-Pat. 2722512, 23. Okt. 1952, Du Pont
- 3) H.-G. Heine, H.-J. Rosenkranz und H. Rudolph
Angew. Chem. 84, 1032 (1972)
- 4) J. Kosar
Light-Sensitive Systems, S. 161, John Wiley & Sons
New York 1965
- 5) F. J. Duncan und A. F. Trotman-Dickenson
J. Chem. Soc. 4672 (1962)
- 6) G. Ciamician und P. Silber
Ber. Deut. Chem. Ges. 47, 1806 (1914)
- 7) Ch. Weizmann, E. Bergmann und Y. Hirshberg
J. Am. Chem. Soc. 60, 1530 (1938)
- 8) E. J. Baum, J. K. S. Wan und J. N. Pitts jr.
J. Am. Chem. Soc. 88, 2652 (1966)
- 9) P. J. Wagner
J. Am. Chem. Soc. 89, 5898 (1967)
- 10) R. B. La Count und C. E. Griffin
Tetrahedron Lett. 21, 1549 (1965)
- 11) P. Yates und A. G. Szabo
Tetrahedron Lett. 9, 485 (1965)
- 12) F. D. Lewis und J. G. Magyar
J. Org. Chem. 37, 2102 (1972)
- 13) H.-G. Heine
Liebigs Ann. Chem. 732, 165 (1970)
- 14) A. Schönberg
Preparative Organic Photochemistry, 6. Aufl., S. 215
Springer-Verlag, Berlin 1968
- 15) F. Bergmann und Y. Hirshberg
J. Am. Chem. Soc. 65, 1429 (1943)

- 16) J. Kenyon, A. R. A. A. Rassoul und G. Soliman
J. Chem. Soc. 1774 (1956)
- 17) A. Schönberg, A. K. Fateen und S. M. A. R. Omran
J. Am. Chem. Soc. 78, 1224 (1956)
- 18) J. C. Sheehan und R. M. Wilson
J. Am. Chem. Soc. 86, 5277 (1964)
- 19) G. Kornis und P. de Mayo
Can. J. Chem. 42, 2822 (1964)
- 20) S. Adam
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1970)
- 21) H.-G. Heine
Tetrahedron Lett. 47, 4755 (1972)
- 22) T. Dominh
Ind. Chim. Belg. 36, 1080 (1971)
- 23) J. C. Irvine und J. Weir
J. Chem. Soc. 91, 1384 (1907)
- 24) B. Eistert und L. Klein
Chem. Ber. 101, 900 (1968)
- 25) G. D. Lander
J. Chem. Soc. 77, 735 (1900)
- 26) M. Brink und E. Larsson
Tetrahedron 25, 5611 (1968)
- 27) H.-G. Heine
Liebigs Ann. Chem. 735, 56 (1970)
- 28) C. L. Stevens und J. J. De Yong
J. Am. Chem. Soc. 76, 718 (1954)
- 29) R. T. Arnold und R. C. Fuson
J. Am. Chem. Soc. 58, 1295 (1936)
- 30) A. H. Blatt (Ed.)
Org. Synth. Bd. 2, 8. Aufl., S. 509
John Wiley & Sons, New York 1957
- 31) E. Fischer
Chem. Ber. 26, 2413 (1893)

- 32) W. Benz
Massenspektrometrie organischer Verbindungen, S. 288
Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main 1969
- 33) E. Müller und W. Rundel
Angew. Chem. 70, 105 (1958)
- 34) St. v. Kostanecky und J. Tambor
Chem. Ber. 42, 825 (1909)
- 35) P. Yates
J. Am. Chem. Soc. 74, 5376 (1952)
- 36) B. I. Mikhantler und L. P. Pavlov
J. Gen. Chem. USSR 30, 426 (1960)
- 37) J. F. Norris und G. W. Rigby
J. Am. Chem. Soc. 54, 2088 (1932)
- 38) H. A. Staab und A. Mannschreck
Chem. Ber. 95, 1284 (1962)
- 39) A. Kergomard und J. Philibert-Bigou
Bull. Soc. Chim. Fr., 334 (1958)
- 40) R. Kaiser
Chromatographie in der Gasphase, Bd. 4, S. 97
Bibliographisches Institut Mannheim 1965
- 41) C. A. Parker
Proc. Roy. Soc. Ser. A, 220, 140 (1953)
- 42) C. G. Hatchard und C. A. Parker
Proc. Roy. Soc. Ser. A, 235, 518 (1956)
- 43) J. G. Calvert und J. N. Pitts
Photochemistry, S. 783, John Wiley & Sons, Inc., New York 1966
- 44) E. Warburg
Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 26, 54 (1920)
- 45) O. Kling, E. Nikolaiski und H. L. Schläfer
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 883 (1963)
- 46) H. Mauser
Z. Naturforsch. B 22, 367 (1967)
- 47) K. H. Hausser
Z. Naturforsch. A 5, 41 (1950)

- 48) I. Hausser, K. H. Hausser und U. Wegner
Z. Naturforsch. B 7, 639 (1952)
- 49) D. Schulte-Frohlinde
Liebigs Ann. Chem. 615, 114 (1958)
- 50) D'Ans-Lax
Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. 1, S. 1220
Springer-Verlag, Berlin 1967
- 51) A. E. H. Meyer und E. O. Seitz
Ultraviolette Strahlen, S. 140
Verlag Walter de Gruyter & Co, Berlin 1949
- 52) R. Kuhn, H. Trischmann und J. Löw
Angew. Chem. 67, 32 (1955)
- 53) H. Fiesselmann und F. Hörndler
Chem. Ber. 87, 911 (1954)
- 54) G. E. Hartzell und E. S. Huyser
J. Org. Chem. 29, 3341 (1964)
- 55) Eight Peak Index of Mass Spectra
Mass Spectrometry Data Centre, Awre, Aldermaston, Reading, UK
- 56) Autorenkollektiv
Organikum, 5. Aufl., S. 385
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965
- 57) K. B. Wiberg
J. Am. Chem. Soc. 76, 5371 (1954)
- 58) H. Adkins und B. H. Nissen
J. Am. Chem. Soc. 44, 2749 (1922)
- 59) Z. Kecki und H. Wincel
Z. Anal. Chem. 199, 54 (1964)
- 60) W. Benz
Massenspektrometrie organischer Verbindungen, S. 277
Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1969
- 61) E. M. Van Duzee und H. Adkins
J. Am. Chem. Soc. 57, 147 (1935)
- 62) R. Criegee
Liebigs Ann. Chem. 565, 7 (1949)

- 63) C. J. Hochanadel, W. Schnorrenberg und J. Becke
J. Phys. Chem. 56, 585 (1952)
- 64) G. Eisenberg
Ind. Eng. Chem. 15, 327 (1943)
- 65) L. Horner und E. Jürgens
Angew. Chem. 70, 266 (1958)
- 66) F. P. Greenspan und D. G. MacKellar
Anal. Chem. 20, 1061 (1948)
- 67) C. E. Bricker und W. A. Vail
Anal. Chem. 22, 720 (1950)
- 68) K. Tokumaru, O. Simamura und M. Fukuyama
Bull. Chem. Soc. Jap. 35, 1673 (1962)
- 69) R. Wolf
Bull. Soc. Chim. Fr., 644 (1954)
- 70) A. J. Everett und G. J. Minkoff
Trans. Faraday Soc. 49, 410 (1953)
- 71) R. Curci, R. A. Diprete, J. O. Edwards und G. Modena
J. Org. Chem. 35, 740 (1970)
- 72) Landolt-Börnstein
Zahlenwerke und Funktionen, 5. Teil, Bandteil a, S. 92
Springer-Verlag, Berlin 1969
- 73) J. Sidman
Chem. Rev. 58, 689 (1958)
- 74) H. McConnell
J. Chem. Phys. 20, 700 (1952)
- 75) A. Beckett und G. Porter
Trans. Faraday Soc. 59, 2038 (1963)
- 76) N. J. Turro
Molecular Photochemistry, S. 75
W. A. Benjamin, Inc., New York 1965
- 77) H. Güsten, G. Heinrich
Persönl. Mitteilung

- 78) P. S. Engel
J. Am. Chem. Soc. 92, 6074 (1970)
- 79) A. Ledwith, P. J. Russell und L. H. Sutcliffe
JCS Perkin II, 1925 (1972)
- 80) P. J. Krusic und T. A. Rettig
J. Am. Chem. Soc. 92, 722 (1970)
- 81) R. K. Solly und S. W. Benson
J. Am. Chem. Soc. 93, 1592 (1971)
- 82) U. Schmidt, K. Kabitzke und K. Markau
Monatsh. Chem. 97, 1000 (1966)
- 83) A. Hudson
J. Chem. Soc. A, 2513 (1969)
- 84) J. Franck und E. Rabinowitsch
Trans. Faraday Soc. 30, 120 (1934)
- 85) D. Booth und R. M. Noyes
J. Am. Chem. Soc. 82, 1868 (1960)
- 86) F. W. Lampe und R. M. Noyes
J. Am. Chem. Soc. 76, 2140 (1954)
- 87) S. W. Benson und J. H. Buss
J. Phys. Chem. 61, 104 (1957)
- 88) G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff und J. Weinlich
Tetrahedron Lett., 1863 (1963)
- 89) T. O. Meiggs, L. J. Grossweiner und S. J. Miller
J. Am. Chem. Soc. 94, 7986 (1972)
- 90) R. D. Burkhart
J. Am. Chem. Soc. 90, 273 (1968)
- 91) J. A. Kerr
Chem. Rev. 66, 465 (1966)
- 92) A. L. J. Beckwith und R. J. Leydon
Aust. J. Chem. 21, 817 (1968)
- 93) D. B. Denney und P. P. Klemchuk
J. Am. Chem. Soc. 80, 3289 (1958)

- 94) K. Bowden
Chem. Rev. 66, 119 (1966)
- 95) W. A. Pryor
Free Radicals, S. 224
McGraw-Hill Book Company, New York 1966
- 96) J. C. Bevington und D. J. Stamper
Trans. Faraday Soc. 66, 688 (1970)
- 97) K. U. Ingold
Accounts Chem. Res. 2, 1 (1969)
- 98) S. W. Benson
J. Am. Chem. Soc. 87, 972 (1965)
- 99) D. Swern
Organic Peroxides, Bd. 1, S. 313
Wiley-Interscience, New York 1970
- 100) P. A. Giguère und A. W. Olmos
Can. J. Chem. 30, 821 (1952)
- 101) A. Benrath und A. v. Meyer
Chem. Ber. 45, 2707 (1912)
- 102) J. Renard und S. Fliszar
Can. J. Chem. 47, 3333 (1969)
- 103) D. B. Sharp und T. M. Patrick
J. Org. Chem. 26, 1389 (1961)
- 104) W. Tsang
J. Chem. Phys. 40, 1498 (1964)
- 105) S. W. Benson und R. Shaw
Organic Peroxides (Ed: D. Swern)
Bd. 1, S. 121, Wiley-Interscience, New York 1970
- 106) H. Beyer
Lehrbuch der Organischen Chemie, 9. Aufl., S. 385
S. Hirzel Verlag, Leipzig 1962
- 107) J. A. Howard
Advances in Free-Radical Chemistry (Ed: G. H. Williams)
Bd. 4, S. 49, Logos Press 1972

- 108) G. E. Adams, G. S. Naughton und B. D. Michael
Trans. Faraday Soc. 64, 902 (1968)
- 109) G. Czapski und L. M. Dorfman
J. Phys. Chem. 68, 1169 (1964)
- 110) G. A. Russell
J. Am. Chem. Soc. 79, 3871 (1957)
- 111) S. U. Choi und N. N. Lichtin
J. Am. Chem. Soc. 86, 3948 (1964)
- 112) K. Stockhausen, A. Henglein und G. Beck
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 567 (1969)
- 113) K. Stockhausen, A. Fojtik und A. Henglein
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 34 (1970)
- 114) B. H. J. Bielski und A. O. Allen
Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1, 153 (1969)
- 115) M. T. Downes und H. C. Sutton
J. C. S. Faraday I, 263 (1973)
- 116) G. Oster und N.-L. Yang
Chem. Rev. 68, (1968) 125
- 117) H. Barzynski, K. Penzien und O. Volkert
Chemiker-Ztg. 96, 545 (1972)
- 118) T. M. Patrick
J. Org. Chem. 17, 1009 (1952)
- 119) J. S. Bradshaw, R. D. Knudsen und W. W. Parish
J. C. S. Chem. Commun. 1321 (1972)
- 120) R. J. Longley Jr. und T. M. Patrick Jr.
US-Pat. 2841592, 23. Juni 1953, Monsanto Chem. Corp.
- 121) W. E. Mochel, J. L. Crandall und J. H. Peterson
J. Am. Chem. Soc. 77, 494 (1955)
- 122) F. D. Lewis und N. J. Turro
J. Am. Chem. Soc. 92, 311 (1970)
- 123) J. A. Barltrop und J. D. Coyle
J. Am. Chem. Soc. 90, 6584 (1968)

- 124) A. Beckett, A. D. Osborne und G. Porter
Trans. Faraday Soc. 60, 873 (1964)
- 125) D. L. Bunbury und C. T. Wang
Can. J. Chem. 46, 1473 (1968)
- 126) D. L. Bunbury und T. T. Chuang
Can. J. Chem. 47, 2045 (1969)
- 127) F. F. Rust, F. H. Seubold und W. E. Vaughan
J. Am. Chem. Soc. 70, 3258 (1943)
- 128) H. Küntzel, H. Wolf und K. Schaffner
Helv. Chim. Acta 54, 868 (1971)
- 129) W. K. Robbins und R. H. Eastman
J. Am. Chem. Soc. 92, 6077 (1970)
- 130) E. J. Baum, L. D. Hess, J. R. Wyatt und J. N. Pitts
J. Am. Chem. Soc. 91, 2461 (1969)