

von m unter diesen beiden völlig unterschiedlichen Bedingungen ist bemerkenswert (Abb. 3).

Eine sehr überzeugende Demonstration der Ähnlichkeit zwischen der Zweistufen-Zündung bei niedrigen Drucken und der unter Motorbedingungen ergibt sich aus der Analyse der chemischen Produkte des jeweiligen Kaltflammen-Stadiums<sup>[18]</sup>.

Die kalten Flammen von 2-Methylpentan wurden bei zwei sehr unterschiedlichen Bedingungen erzeugt: Die Niederdruck-Experimente wurden in einem konventionellen Pyrex-Reaktor, die Hochdruckversuche in einer Schnellkompressionsmaschine durchgeführt. Das Reaktantenverhältnis variierte bis zum 15-fachen Überschuß einer Komponente.

Im effektiven Radius (ausgedrückt in mittleren freien Weglängen) unterschieden sich die beiden Reaktoren um einen Faktor von 100, der Druckunterschied war von der Größenordnung  $5 \cdot 10^2$ , und die gemessene Induktionsperiode differierte um einen Faktor  $10^4$ . Ungeachtet dieser großen Unterschiede sind sich die chemischen Produkte des ersten Stadiums der Zweistufen-Zündung in beiden Bereichen so ähnlich, daß es kaum Zweifel über das Vorliegen eines gemeinsamen Phänomens gibt (von 42 organischen Verbindungen sind nicht weniger als 39 beiden Verbrennungsbereichen gemeinsam). Die Kaltflammen-Produkte der Oxidation von 2-Methylpentan bei hohen Drucken enthalten beträchtliche Mengen Dimethyltetrahydrofurane, deren Gegenwart auf eine Alkylperoxy-Radikalisierung schließen läßt. Die sehr kleine Oberfläche (Reaktionsradius ca.  $10^6$  mittlere freie Weglängen) und die kurze Reaktionszeit (ca.  $10^{-3}$  sec) zeigen, daß der Isomerisierungsprozeß nicht eine unbedeutende Wandreaktion ist (wie vorgeschlagen worden war<sup>[11, 83]</sup>), sondern eine zur Fortpflanzung der Reaktionskette fähige homogene Reaktion. Die Hochdruck-Experimente wurden unter Verwendung eines Versuchsmotors (Ricardo E 6) fort-

[96] A. N. Voinov, D. I. Skorodelov u. F. P. Sokolov, Kinetika i Kataliz 5, 388 (1964).

gesetzt und erweitert<sup>[18]</sup>; wiederum waren die Reaktionsprodukte ähnlich.

Diese Übereinstimmung ist nicht an den Brennstoff 2-Methylpentan gebunden. Die Vorflammen-Reaktionsprodukte von Isooctan im Motor enthalten große Mengen 2,2,4,4-Tetramethyltetrahydrofuran und 2-tert.-Butyl-3-methyloxetan<sup>[97]</sup>. Diese Ringäther entstehen auch im Verlaufe der funkengezündeten Verbrennung von Isooctan im Motor<sup>[98]</sup> zusammen mit 2-Isopropyl-3,3-dimethyloxetan und 2-tert.-Butyl-3,3-dimethyloxiran als Endprodukte der langsamen Oxidation; kleinere Mengen dieser Produkte überleben sogar den Durchgang der Flamme<sup>[99, 100]</sup>.

Die Relation zwischen dem Klopfverhalten eines Brennstoffs und dessen Tieftemperatur-Zünddiagramm überrascht kaum, denn dieselben chemischen Vorgänge, welche das Diagramm bestimmen, treten in den frühen Stadien des zum Klopfen führenden Selbstentzündungsprozesses auf. Deshalb konnte auch eine ganze Reihe wechselseitiger Beziehungen zwischen der Molekülstruktur eines Brennstoffs, der Tendenz zur Bildung der daraus ableitbaren Alkylperoxy-Radikale und deren Isomerisierung, der Form und Größe seines Tieftemperatur-Zünddiagramms sowie seiner Oktanzahl hergestellt werden.

Eingegangen am 23. März 1967 [A 613]  
Übersetzt von Dr. D. Ertel, Karlsruhe

[97] J. B. Maynard, C. E. Legate u. L. B. Graiff, Combust. and Flame 11, 155 (1967).

[98] M. Alperstein u. R. L. Bradow, Soc. Automotive Engineers Mid-year Meeting, Detroit 1966, paper 660410.

[99] M. Alperstein u. R. L. Bradow, Soc. Automotive Engineers Fuels and Lubricants Meeting, Houston 1966, paper 660781.

[100] R. L. Bradow u. M. Alperstein, Combust. and Flame 11, 26 (1967).

## Die Photolyse aromatischer Jodverbindungen

VON R. K. SHARMA UND N. KHARASCH [\*]

Durch Photolyse von Jodaromaten sind Biphenyl- und Phenanthren-Derivate sowie Elementorgano-Verbindungen zugänglich. Ringschlußreaktionen ermöglichen die Umwandlung von o-Terphenyl in Triphenylen und von Benzaniliden in Phenanthridone. Bei der Photolyse von 1,2-Dijodbenzol in Lösung wurde Dehydrobenzol nachgewiesen. Zahlreiche freie Radikale sind durch die Photolyse substituierter aromatischer oder verwandter Jodverbindungen wie  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{JCN}$ ,  $\text{JCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{RC}\equiv\text{CJ}$  zugänglich. Auch aromatische Bromverbindungen lassen sich leicht photolysieren. Photochemisch ausgelöste Reaktionen gestatten den Austausch von Jod gegen  $^{131}\text{I}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{D}$ ,  $\text{Cl}$  oder  $\text{Br}$ .

### 1. Einleitung

Daß sich aromatische Jodverbindungen bei Belichtung zersetzen können, ist seit längerer Zeit bekannt<sup>[1]</sup>; vor allem Bryce-Smith und Mitarbeiter wiesen freie Radikale bei der Bestrahlung dieser Verbindungen

[\*] Dr. R. K. Sharma und Prof. Dr. N. Kharasch  
Department of Chemistry, University of Southern California  
Los Angeles, Calif. 90007 (USA)

[1] A. Job u. G. Emschwiller, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 179, 52 (1924); G. Z. Razuvaev u. M. A. Shubenko, Ž. obšč. Chim. 21, 1974 (1951); O. P. Semenova u. G. S. Tshiknnou, J. physic. Chem.

nach. Die photolytische Dissoziation ist aber erst in den letzten Jahren für Synthesen benutzt worden. Wir referieren hier neuere Arbeiten über die Photolyse aromatischer und anderer Jodverbindungen ( $\text{JCN}$ ,  $\text{JCH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$  usw.) sowie ausgewählter aromatischer Bromverbindungen. Dabei werden wir auch auf den Mechanismus der Photolyse zu sprechen kommen.

(USSR) 18, 311 (1944); Chem. Abstr. 39, 3206 (1945); M. Badoche, Bull. Soc. chim. France 9, 393 (1942); Chem. Abstr. 37, 4970 (1943); N. A. Prilezhaeva, Ž. fiz. Chim. 30, 1044 (1956).

Aus aromatischen Jodverbindungen lassen sich z.B. folgende Verbindungen photolytisch synthetisieren:

- a) Substituierte Biphenyle,
- b) Phenanthrene (aus *o*-Jodstilbenen),
- c) Spezifisch markierte Verbindungen (durch Austauschreaktionen),
- d) Wasserstoffverbindungen (durch Austauschreaktionen),
- e) Elementorganoo-Verbindungen,
- f) Dehydrobenzole in Lösung (aus 1,2-Dijodverbindungen).

## 2. Lichtquellen und Art des angeregten Zustandes

Für die Photolyse aromatischer Jodverbindungen, vor allem bei qualitativen Untersuchungen, wird eine Vielfalt von Lichtquellen, oft ohne Filter, benutzt. Meistens werden Quecksilberlampen verwendet (handelsübliche Lampen sind in<sup>[2]</sup> zusammengestellt). Eine modifizierte Niederdruck-Quecksilberdampflampe, wie sie *Heidt* und *Boyles* beschrieben, ist im Handel als „W-K-Lampe“<sup>[74]</sup> erhältlich; sie ist besonders für synthetische Arbeiten zu empfehlen<sup>[3]</sup>. Monochromatisches Licht wird seltener benutzt, liefert aber wichtige Informationen über Einzelheiten des Reaktionsmechanismus.

Eine vollständige Beschreibung des ersten angeregten Zustandes, den eine aromatische Jodverbindung nach der Absorption eines Lichtquants erreicht, und ebenso des Zustandes, in welchem die Spaltung der Kohlenstoff-Jod-Bindung stattfindet, ist nur in wenigen Fällen möglich und kaum zu verallgemeinern. *Iredale* und Mitarbeiter untersuchten die UV-Spektren vieler aromatischer Jodverbindungen<sup>[4-7]</sup>. Die erste Absorptionsbande von Jodbenzol in Cyclohexan hat ein Maximum bei 2560 Å ( $\epsilon = 665$ ), die zweite bei 2320 Å ( $\epsilon = 10000$ ). Die zweite Bande soll der 2100-Å-Bande ( $N \rightarrow V$ , oder  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) von Benzol entsprechen<sup>[5]</sup>. Möglicherweise wird das Lichtquant, dessen Absorption der ersten Bande entspricht, nicht vom  $\pi$ -Elektronensystem des aromatischen Kerns, sondern von der Kohlenstoff-Jod-Bindung oder einem Elektron des Jods absorbiert. Der Anregung auf das A-Niveau folgt die Abspaltung eines Jodatoms.

Diese Vorstellung wird durch die Tatsache gestützt, daß der Photozerfall von Jodbenzol durch Licht der Wellenlänge 2500 bis 2800 Å in Gegenwart von Stickoxid, welches die Rückreaktion



[2] *J. G. Calvert u. J. N. Pitts jr.*: Photochemistry. Wiley, New York 1966.

[3] *W. Wolf u. N. Kharasch*, J. org. Chemistry 26, 283 (1961); 30, 2493 (1965).

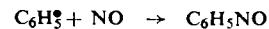
[4] *R. A. Durie, T. Iredale u. A. H. Kingsbury*, Nature (London) 164, 786 (1949).

[5] *R. A. Durie, T. Iredale u. J. M. S. Jarvie*, J. chem. Soc. (London) 1950, 1181.

[6] *T. M. Dunn u. T. Iredale*, J. chem. Soc. (London) 1952, 1592.

[7] *J. Ferguson u. T. Iredale*, J. chem. Soc. (London) 1953, 2959.

durch die Nebenreaktion



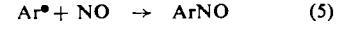
hemmt, eine Quantenausbeute von annähernd 1 erreicht. Hier sollten praktisch alle lichtangeregten Moleküle durch die Kohlenstoff-Jod-Bindung und nicht durch die  $\pi$ -Elektronen des Benzolringes absorbiert haben, da es sehr unwahrscheinlich ist, daß NO bei Zimmertemperatur mit angeregten Molekülen reagiert<sup>[4,5]</sup>.

Eine Substitution im aromatischen Ring ändert die spektralen Eigenschaften des Moleküls. Es ist bekannt, daß im gleichen Spektralbereich verschiedene Gruppen eines Moleküls absorbieren können, und zwar in einem Ausmaß, das von ihren Übergangsmomenten und von ihrem gegenseitigen Einfluß abhängt<sup>[5]</sup>. *Wilkinson* untersuchte den photoinduzierten Zerfall von 1-Jodnaphthalin. Entgaste Lösungen sind bei 3600 Å annähernd beständig. Wird jedoch Benzophenon zur Sensibilisierung zugesetzt, wodurch der Triplet-Zustand von 1-Jodnaphthalin mit einer Quantenausbeute von 0,9 erreicht wird, bildet sich Jod mit einer Quantenausbeute  $\Phi_J$  von 0,05. Wenn Jodnaphthalin allein bei 3100 Å bestrahlt wird, beträgt  $\Phi_J$ , dagegen 0,1. Es wird daher angenommen, daß der Tripletzustand von 1-Jodnaphthalin manchmal, aber nicht immer, dissoziiert<sup>[8]</sup>.

## 3. Die Photochemie aromatischer Jodverbindungen

### 3.1. Freie Radikale bei der Photolyse

Eine Jodverbindung dissoziert bei der Absorption von Licht geeigneter Wellenlänge in ein freies Radikal und ein Jodatom. Die Quantenausbeute dieses Prozesses in flüssiger Phase oder in Lösung beträgt infolge der Rückreaktion (2) weniger als 1.



Mehrere Autoren nahmen die Bildung freier Radikale bei der Photolyse von ArJ-Verbindungen an. Die Beweise für die homolytische Natur dieses Prozesses können wie folgt zusammengefaßt werden:

- a) Wenn die Photolyse in Gegenwart der Radikalfänger Sauerstoff oder Stickoxid ausgeführt wird, steigt die Quantenausbeute der Reaktion. *Olaerts* und *Jungers* zeigten, daß Sauerstoff die Quantenausbeute der Photozersetzung von Jodbenzol gegenüber der Reaktion ohne Sauerstoff verzehnfacht<sup>[28]</sup>. Die Quantenausbeute ist unabhängig von der gebildeten Jodmenge, d.h., Reaktion (3) kann nicht sehr bedeutsam sein<sup>[52]</sup>. Mit Stickoxid als Radikalfänger wurde sogar eine Quantenausbeute von annähernd 1 erreicht<sup>[5]</sup>.
- b) Die Photolyse in aromatischen Lösungsmitteln liefert Arylierungsprodukte in ähnlicher Isomerenverteilung wie die analoge Reaktion thermisch hergestellter Radikale<sup>[9, 10]</sup>.

[8] *F. Wilkinson*, J. physic. Chem. 66, 2569 (1962).

[9] *J. M. Blair, D. Bryce-Smith u. B. W. Pengilly*, J. chem. Soc. (London) 1959, 3174.

[10] *N. Kharasch u. R. K. Sharma*, Abstracts 150th Meeting Amer. Chem. Soc. 1965, S. 10 S.

c) Freie Radikale beteiligen sich bekanntermaßen an Abspaltungsreaktionen. Auch photochemisch erzeugte Arylradikale können Wasserstoff, Chlor bzw. Brom aus Cyclohexan<sup>[13]</sup>, Tetrachlorkohlenstoff bzw. Bromoform<sup>[11]</sup> abspalten.

d) ESR-Untersuchungen der Photolyse von Jodbenzol in Fluor-Kohlenstoff-Verbindungen und Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel bei 77 °K weisen auf die Bildung „freier“ Phenylradikale hin<sup>[12]</sup>.

Die Kohlenstoff-Jod-Bindung in ArJ-Verbindungen hat nur einen Energiegehalt von etwa 55 kcal/mol, d.h. diese Bindung läßt sich sehr leicht durch Licht spalten; die photochemische Zersetzung aromatischer Jodverbindungen ist eine bequeme Methode zur Erzeugung freier Radikale unter Bedingungen, bei denen andere empfindliche funktionelle Gruppen intakt bleiben.

### 3.2. Arylierung durch photochemisch erzeugte Arylradikale

*Bryce-Smith* und Mitarbeiter fanden, daß die Photolyse von Jodbenzol in Isopropylbenzol<sup>[19]</sup> oder als reine Flüssigkeit<sup>[13]</sup> zur Phenyllierung des Isopropylbenzols bzw. des Jodbenzols führt; während der Photolyse in Isopropylbenzol wird Wasserstoff auf das Phenylradikal übertragen.

*Wolf* und *Kharasch* erhielten substituierte Biphenyle und ähnliche Verbindungen in guten Ausbeuten (vgl. Tabelle 1) durch Photolyse von Jodaromaten in Benzol<sup>[3]</sup>.

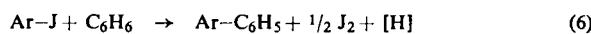


Tabelle 1. Photolyse aromatischer Jodverbindungen in Benzol.

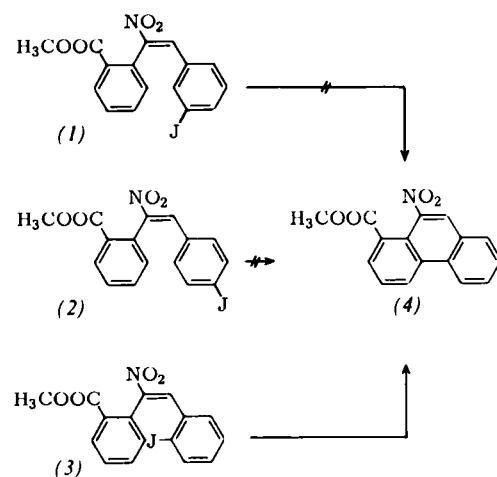
Substrat	Konz. (M)	Jod abge- spalten (%)	Produkt	Ausb. (%)
Jodbenzol	0,03	98	Biphenyl	65
4-Jodbiphenyl	0,02	100	p-Terphenyl	91
1-Jodnaphthalin	0,03	75	1-Phenylnaphthalin	50
2-Jodtoluol	0,02	90	2-Methylbiphenyl	13
3-Jodtoluol	0,02	90	3-Methylbiphenyl	50
4-Jodtoluol	0,02	80	4-Methylbiphenyl	75
2-Jodthiophen	0,04	100	2-Thienylbenzol	70
2-Jodphenol	0,01	100	2-Hydroxybiphenyl	60
3,5-Dijod-4-hydroxybenzaldehyd	0,02	100	3,5-Diphenyl-4-hydroxybenzaldehyd	25
2-Jodbenzoësäure	0,02	100	2-Phenylbenzoësäure	73
4-Jodbenzoësäure	0,03	100	4-Phenylbenzoësäure	80
4-Jodnitrobenzol	0,02	53	4-Nitrobiphenyl	—
2-Jodanilin	0,01	60	2-Aminobiphenyl	20
4-Jodanilin	0,02	75	4-Aminobiphenyl	38
2,4,6-Trijodophenol	0,015	100	2,4,6-Triphenylphenol	75

In aromatischen Lösungsmitteln verläuft die Abspaltung von Jod aus vielen Substraten praktisch quantitativ. Bei fortschreitender Reaktion verringert sich jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit<sup>[14]</sup>. Wahrscheinlich schirmt das freigesetzte Jod das Licht mehr und mehr ab, oder die Rückreaktion wird stärker. Durch

- [11] N. Kharasch u. P. G. Naylor, unveröffentlicht.
- [12] R. B. Ingalls, W. Wolf u. N. Kharasch, Abstracts 146th Meeting Amer. Chem. Soc. 1964, S. 6 D.
- [13] J. M. Blair u. D. Bryce-Smith, J. chem. Soc. (London) 1960, 1788.
- [14] J. Heidt u. H. B. Boyles, J. Amer. chem. Soc. 73, 5728 (1951).

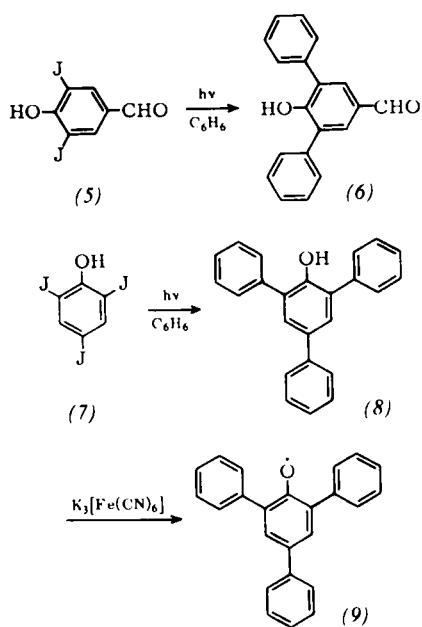
Zugabe von Kupfer<sup>[16]</sup>, Silber<sup>[13]</sup>, Quecksilber<sup>[17]</sup> oder Silbertrifluoracetat<sup>[18]</sup> zum Reaktionsmedium ist versucht worden, diese Störung zu beseitigen. Bei der Photolyse von 1-Jod-2-phenylacetylen in Benzol erhöht sich die Ausbeute an Diphenylacetylen von 50 auf 70 %, wenn Silbertrifluoracetat zugesetzt wird. Schwierigkeiten bereiten dabei schwerlösliche Metalljodide, die an den Wänden der Photolyseröhre hängen bleiben. — In verdünnten Lösungen können jedoch auch ohne Zusätze zufriedenstellende Ausbeuten erhalten werden, sogar wenn das freigesetzte Jod nicht entfernt wird.

Bei den Biphenyl-Experimenten von *Wolf* und *Kharasch*<sup>[3]</sup> tritt der Phenylrest immer an die Stelle des Jods, ohne daß sich das Arylradikal oder das Reaktionsprodukt umlagert. In anderen Fällen, in denen ein umgelagertes Produkt isoliert wurde<sup>[19, 20]</sup>, können die Ergebnisse entweder einer Isomerisierung der Jodverbindung vor der Spaltung der Kohlenstoff-Jod-Bindung oder einer Umlagerung des Primärproduktes zugeschrieben werden. In einem Experiment, das die besten Bedingungen für eine Umlagerung des Radikals bot und bereits eine geringfügige Umlagerung zu erkennen gestattete, zeigten *Kupchan* und *Wormser*<sup>[21]</sup>, daß die Umlagerung unterbleibt: die Photolyse von 3'-Jod- $\alpha$ -nitro-*cis*-stilben-2-carbonsäure-methylester (1) und 4'-Jod- $\alpha$ -nitro-*cis*-stilben-2-carbonsäure-methylester (2) liefert kein Phenanthren-Produkt, während aus dem 2'-Jod-Isomeren (3) das Phenanthren-Derivat (4) in 50 % Ausbeute entsteht.

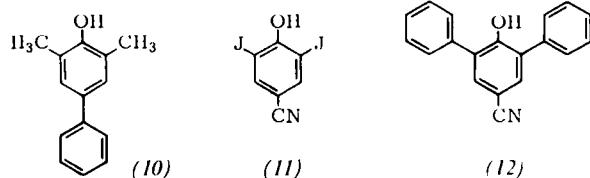


*Wynberg* und *van Driel*<sup>[19]</sup> versuchten, Jodthiophen als Radikalquelle zu verwenden. Dabei entdeckten sie, daß sich 2-Phenylthiophen durch Bestrahlung in 3-Phenylthiophen umlagert. Es blieb jedoch unerwähnt, ob isomere Produkte auch nach der Photolyse von Jodthiophen in Benzol isoliert wurden.

- [15] N. Kharasch u. R. K. Sharma, unveröffentlicht.
- [16] I. P. Gragerov u. M. Ya. Turkina, Ž. obšč. Chim. 33, 1843 (1963).
- [17] D. H. Hey, D. A. Shingleton u. G. H. Williams, J. chem. Soc. (London) 1963, 1958.
- [18] N. Kharasch u. L. Göthlich, unveröffentlicht.
- [19] H. Wynberg u. H. van Driel, J. Amer. chem. Soc. 87, 3998 (1965).
- [20] R. A. Bowie u. O. C. Musgrave, J. chem. Soc. (London) C, 1966, 566.
- [21] S. M. Kupchan u. H. C. Wormser, J. org. Chemistry 30, 3792 (1965).



Die photochemische Phenyllierung läßt sich auch zur einstufigen Synthese von Polyphenylenen verwenden. Die Synthese von (8) und (9) aus dem leicht zugänglichen 2,4,6-Trijodophenol (7) ist ein weiteres Beispiel für die Anwendung der photochemischen Technik [22]. *Nickon* und *Aaronoff* erhielten (10) durch Photolyse von 2,6-Dimethyl-4-jodphenol in Benzol [23]; *Dimroth*, *Berndt* und *Volland* beschrieben die Synthese von 2,4,6-Tris(pentadeuteriophenyl)phenol in 45,5 % Ausbeute durch Photolyse von 2,4,6-Trijodophenol in Hexadeuteriobenzol [67].



Ioxynil (11), ein Herbizid und Molluskizid, wirkt im Licht toxischer als im Dunkeln. Da bei der Photolyse von Ioxynil in Benzol das phenylierte Produkt (12) entsteht, geht wahrscheinlich die toxische Wirkung auf freie Radikale zurück, die durch Lichteinwirkung in der Zelle entstehen und in die lebenswichtigen Vorgänge in der Pflanze eingreifen [24]. Die Photolyse in

Benzol ist nicht auf Aryljodide beschränkt. *Kharasch* und *Göthlich* zeigten, daß sich die Reaktion auch auf andere Arten organischer Jodverbindungen ausdehnen läßt, wobei zum Teil recht gute Ausbeuten an substituierten Benzolen erhalten werden (vgl. Tabelle 2) [25]. Die Photolyse von Methyljodid in Benzol gibt in 66 % Ausbeute Toluol; mit Äthyljodid und Isopropyljodid

Tabelle 2. Photolyse von Jodverbindungen in Benzol [25].

Substrat	Zeit (Std.)	Produkt	Ausb. (%)
1-Jod-2-phenylacetylen	12	Diphenylacetylen	50
1-Jod-2-tolylacetylen	12	Tolylphenylacetylen	62
Benzoyljodid	60	Benzophenon	12 [a]
2-Jodbenzaldehyd	48	2-Phenylbenzaldehyd	95 [a]
4-Jodbenzaldehyd	48	4-Phenylbenzaldehyd	90 [a]
Monojodessigsäure	24	Phenylessigsäure	67
Jodcyan	10	Benzonitril	50 [b]

[a] Isoliert als 2,4-Dinitrophenylhydrazone.

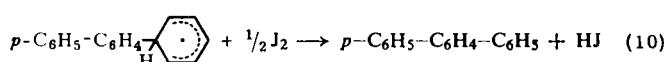
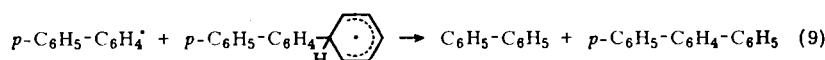
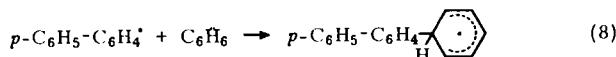
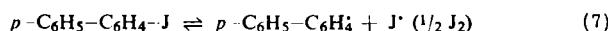
[b] Isoliert als Benzoësäure.

sind die Ausbeuten an Alkylbenzolen jedoch niedrig [26]. Die Photolyse von Benzyljodid [17] in Isoproplbenzol und von Benzyljodid und Allyljodid [27] in Benzol liefert ebenfalls nur geringe Ausbeuten. Im allgemeinen lassen sich Radikale, die nicht leicht disproportionieren, auf diese Weise einfach herstellen und für synthetische Zwecke verwenden.

### 3.3. Der Sauerstoffeffekt

Wie bereits erwähnt, erhöht Sauerstoff die Quantenausbeute der Dissoziation von Jodbenzol [28]. Bei der Photolyse von Jodessigsäure in Hexan fanden *Hacobian* und *Iredale* [29] eine Quantenausbeute  $\Phi_{J_2} = 0,49$ , wenn zur Entfernung von Sauerstoff keine besonderen Maßnahmen ergriffen wurden. Entfernt man den Sauerstoff aus der Lösung unter Vakuum durch mindestens sechsfache Verdampfung und Kondensation von einem Gefäß in das andere, dann ist die Jodfreisetzung vernachlässigbar klein ( $\Phi_{J_2} = 0$ ), obgleich die absorbierte Lichtmenge praktisch ebenso groß ist wie zuvor. Ähnlich ergibt sich bei der Photolyse von Methyl-, Äthyl- und Isoamyljodid, sowie von Jodbenzol und *p*-Jodtoluol in Hexan  $\Phi_{J_2} = 0,5$  mit und  $\Phi_{J_2} = 0,05$  ohne Sauerstoff.

*Kharasch* und *Sharma* untersuchten die Wirkung von Sauerstoff auf die Produktverteilung bei der Arylierung von Benzol [30]. Bei der Photolyse von 4-Jod biphenyl in Benzol erhöht sich die Ausbeute an Wasser-



[26] N. Kharasch, W. Wolf, T. J. Erpelding, P. G. Naylor u. L. Tokes, Chem. and Ind. 1962, 1720.

[27] N. Kharasch u. H. Diem, unveröffentlicht.

[28] E. Olaerts u. J. C. Jungers, Discussion Faraday Soc. 2, 222 (1947).

[29] S. Hacobian u. T. Iredale, Nature (London) 166, 156 (1950).

[30] N. Kharasch u. R. K. Sharma, Chem. Commun. 1966, 106.

stofftransferprodukt (Biphenyl) auf Kosten der Ausbeute an Arylierungsprodukt (*p*-Terphenyl), wenn der Sauerstoff sorgfältig durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen im Vakuum entfernt wird. Das Verhältnis von Biphenyl zu *p*-Terphenyl steigt von 0,1 ohne Entgasung der Lösung auf 0,5 nach Entgasung. Die geringere Ausbeute an Biphenyl in Gegenwart von Sauerstoff geht wahrscheinlich auf die Störung des Wasserstoffübergangs nach Gl. (9) und (11) zurück. Sauerstoff wirkt auch als Radikalfänger. Bei der Photolyse von 4-Jodbiphenyl in Benzol wird 4-Hydroxybiphenyl in Ausbeuten bis zu 26 % gebildet, wenn die Lösung während der Bestrahlung mit Sauerstoff gesättigt ist. Ein Hydroperoxid, das durch Jodwasserstoff gespalten wird, ist wahrscheinlich eine Vorstufe des Phenols.

### 3.4. Arylierung in anderen Medien

*Bryce-Smith* und Mitarbeiter sowie *Kharasch* und *Naylor*<sup>[31]</sup> haben die Isomerenverteilung bei der photochemischen Phenylierung mehrerer aromatischer Lösungsmittel untersucht. Danach ist die Verteilung charakteristisch für „normale“ freie Radikale; ein „heißes“ freies Radikal hätte weniger Selektivität gezeigt. Die gebildeten Radikale geben somit rasch ihre überschüssige Energie an die kondensierte Phase ab.

Bei der Photolyse von 1-Jodnaphthalin in geschmolzenem Naphthalin konnten *Badger* und *Whittles* 1,1'-Binaphthyl, 1,2'-Binaphthyl sowie kleinere Mengen Perylen (13) und Benzfluoranthen (14) isolieren<sup>[32]</sup>.



Ein Kontrollexperiment zeigte, daß Perylen nicht durch Cyclodehydrierung von 1,1'-Binaphthyl gebildet wird. Die Photolyse von 2-, 3- und 4-Jodbiphenyl in Biphenyl untersuchten *Hutchinson*, *Hudson* und *Doss*, um die partiellen Geschwindigkeitskonstanten für die Substitution von Biphenyl durch freie Biphenylradikale zu bestimmen<sup>[33]</sup>.

Die Photolyse von Jodbenzol in Thiophen gibt 2- und 3-Phenylthiophen neben 2,2'-Bithienyl und 2,3'-Bithienyl<sup>[34]</sup>. Im Hinblick auf die kürzlich beobachtete Isomerisierung von 2-Phenylthiophen zu 3-Phenylthiophen<sup>[19]</sup> überrascht die niedrige Ausbeute an 3-Phenylthiophen.

Vorläufige eigene Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich 4-Biphenylradikale während der Photolyse von 4-Jodbiphenyl in 1-Hexen in beträchtlichem Ausmaß an die Doppelbindung des 1-Hexens anlagern. Diese

[31] *N. Kharasch u. P. G. Naylor*, unveröffentlicht.

[32] *G. M. Badger u. C. P. Whittles*, Australian J. Chem. 16, 440 (1963).

[33] *W. M. Hutchinson, P. S. Hudson u. R. C. Doss*, J. Amer. chem. Soc. 85, 3358 (1963).

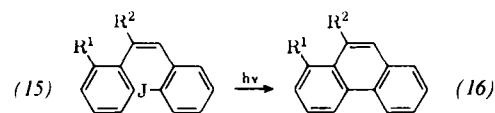
[34] *C. E. Griffin u. K. R. Martin*, Chem. Commun. 1965, 154.

Addition eines photochemisch erzeugten Radikals an eine Doppelbindung wurde nun genauer untersucht, um eine allgemeine Synthese von Carbonsäuren aus Olefinen zu entwickeln.

Carboxymethylradikale (durch Photolyse aus Jodessigsäure hergestellt) addieren sich an 1-Hexen zu einer Mischung gesättigter und ungesättigter C<sub>8</sub>-Säuren. Durch Extrahieren mit verdünnter Sodalösung, Ansäuern und Hydrieren erhielten wir n-Octansäure in 60 % Ausbeute. Eine ähnliche Photolyse in Cyclohexen gibt 1- und 2-Cyclohexenyllessigsäure (24 %), Cyclohexylessigsäure (3 %) und Essigsäure (29 %)<sup>[35]</sup>. Wenn jedoch Bromessigsäure in 1-Hexen oder in Cyclohexen photolysiert wird, entsteht n-Octansäure bzw. Cyclohexylessigsäure in 60–70 % Ausbeute. Ungesättigte Säuren lassen sich nicht nachweisen.

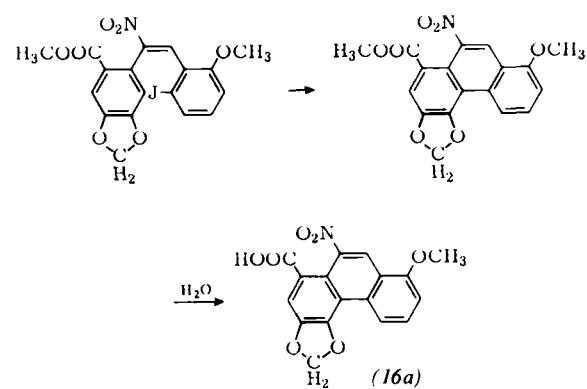
### 3.5. Intramolekulare Arylierung

Aufbauend auf den allgemeinen Untersuchungen von *Wolf* und *Kharasch* haben *Kupchan* und *Wormser* eine vielseitige Synthese von Phenanthrenderivaten ausgearbeitet, bei der substituierte 2-Jodstilbene intramolekular photocyclisiert werden<sup>[21]</sup>.



- R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, 90 %
- R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H, 96 %
- R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = COOCH<sub>3</sub>, 71 %
- R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = COOCH<sub>3</sub>, 62 %
- R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>, 40 %
- R<sup>1</sup> = COOCH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = NO<sub>2</sub>, 45 %

Die Bedeutung dieser Methode für die Synthese von Nitrophenanthrenen, die auf anderem Wege nicht zugänglich sind, wird durch eine elegante Synthese des natürlichen Tumorinhibititors Aristolochiasäure I (16a) unterstrichen.

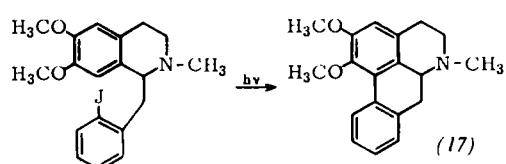


*cis*-Stilbene in Lösung geben bei der Photolyse in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff oder Jod Phenanthrene<sup>[36]</sup>. Möglicherweise verläuft die Cyclisierung über ein unorthodoxes *trans*-Dihydrophenanthren-

[35] *N. Kharasch, P. Lewis u. R. K. Sharma*, Abstracts 152nd Meeting Amer. Chem. Soc. 1966, S. 64 U.

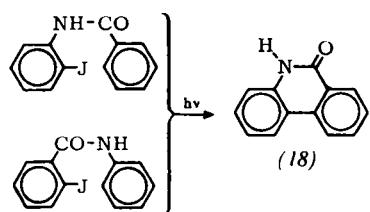
[36] *F. B. Mallory, C. S. Wood u. J. T. Gordon*, J. Amer. chem. Soc. 86, 3094 (1964).

derivat [37, 38].  $\alpha$ -Nitro-*cis*-stilben-2-carbonsäure-methylester cyclisiert bei der Photolyse in Gegenwart von Sauerstoff oder Jod nicht, während die in 6- oder 2'-Stellung jodierten Derivate das Cyclisierungsprodukt in 45 % Ausbeute liefern. Dieses Ergebnis zeigt, daß ein Dihydrophenanthren wohl kaum als Zwischenprodukt bei der Photocyclisierung von 2-Jodstilben auftritt. Eine intramolekulare Cyclisierung eines freien Radikals wird der wahrscheinlichere Weg sein. *trans*-Stilbene können aber auch bei der Bestrahlung zu *cis*-Verbindungen isomerisiert und somit als Ausgangsverbindungen in manchen Synthesen benutzt werden. Durch intramolekulare Cyclisierung lassen sich Noraporphine und Aporphine aus 1-(2-Jodbenzyl)-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolinderivaten synthetisieren. Die Photolyse eines solchen Derivates gibt DL-Nuciferin (17)



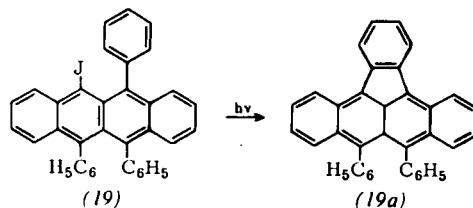
Die Ausbeute läßt sich verbessern, wenn das Hydrochlorid in wäßriger Lösung photolysiert wird [39]. – Die Photolyse in wäßrigen Lösungen ist wenig untersucht worden; Prusoff beschrieb die Photolyse von 2-Joddesoxyuridin unter diesen Bedingungen.

Kharasch und Mitarbeiter synthetisierten Heterocyclen durch ähnliche intramolekulare Cyclisierungen [40]. Beispielsweise geben 2'-Jod-benzanilid oder 2-Jodbenzanilid bei der Photolyse im Benzol Phenanthridon (18). Interessant ist, daß Benzanilid selbst in besseren Ausbeuten als die Jodverbindung zu Phenanthridon photocyclisiert werden kann.



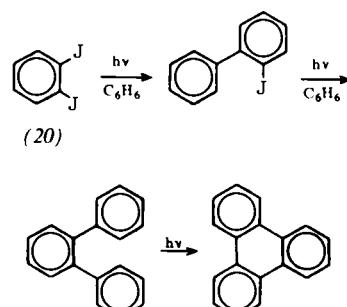
Amide in der Lactimform sollten günstige sterische Bedingungen für derartige Ringschlüsse bieten. Diese Aspekte werden z.Zt. am Beispiel der Photolyse von Sulfonamiden untersucht.

Einen fünfgliedrigen Ring in (19a) erhielt Badoche [1] 1942 bei der ersten intramolekularen Cyclisierung durch Photolyse einer aromatischen Jodverbindung (19).

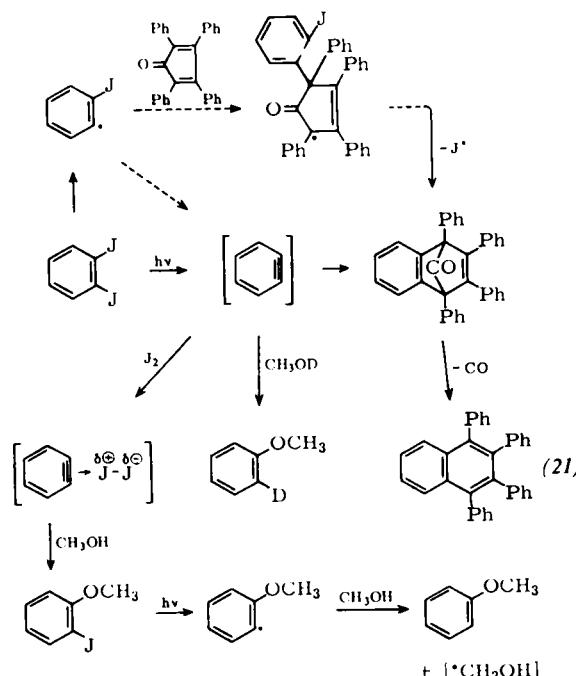


### 3.6. Polyjodverbindungen

Die Photolyse von *o*-Dijodbenzol (20) in Benzol gibt hauptsächlich 2-Jodbiphenyl sowie geringere Mengen Biphenyl und Triphenylen [41]. Neuere Untersuchungen haben eindeutig gezeigt, daß Triphenylen durch Cyclodehydrierung aus *o*-Terphenyl entsteht [42].



Während der Photolyse von Dijodbenzol könnten beide Jodatome unter Bildung von Dehydrobenzol abgespalten werden. Tatsächlich zeigten unabhängig voneinander Kampmeier und Hoffmeister sowie Kharasch und Alston [43], daß die Photolyse in Gegenwart von Tetracyclon das erwartete Diels-Alder-Addukt (21) aus Dehydrobenzol und Tetracyclon, d.h. 1,2,3,4-Tetraphenylnaphthalin liefert.



[37] W. M. Moore, D. D. Morgan u. F. R. Stermitz, J. Amer. chem. Soc. 85, 829 (1963).

[38] G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt u. C. Dalton, J. Amer. chem. Soc. 86, 3197 (1964).

[39] S. M. Kupchan u. R. M. Kanodia, Tetrahedron Letters 1966, 5353.

[40] N. Kharasch, B. S. Thyagarajan u. H. B. Lewis, unveröffentlicht.

[41] J. A. Kampmeier u. E. Hoffmeister, J. Amer. chem. Soc. 84, 3787 (1962).

[42] N. Kharasch, T. G. Alston, H. B. Lewis u. W. Wolf, Chem. Commun. 1965, 242.

[43] Siehe Fußnote 14 in [41].

Man kann sich aber auch vorstellen, daß das Addukt in einem zweistufigen Prozeß über freie Radikale ohne Beteiligung von Dehydrobenzol gebildet wird. Dagegen spricht die Photolyse von 1,2-Dijodbenzol in  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Die massenspektroskopische Analyse zeigte, daß die Anisolfaktion 63,8 % [2-D]-Anisol enthielt, was sich durch das Auftreten von Dehydrobenzol als Zwischenprodukt erklären läßt<sup>[15]</sup>. Die Bildung von 2-Jodanisol war nicht erwartet worden; sie spricht für einen Alternativweg zum Anisol durch reduktive Entfernung von Jod. Allerdings scheint aufgrund der Mengenverhältnisse eine Solvolyse von 1,2-Dijodbenzol ziemlich ausgeschlossen zu sein. Der Weg über einen  $\pi$ -Komplex zwischen Jod und Dehydrobenzol wäre wahrscheinlicher.

Da *m*- und *p*-Dehydrobenzol ebenfalls Methanol unter Bildung von Anisol addieren sollten, würde die Bildung von signifikanten Mengen Anisol bei der Photolyse von *m*- und *p*-Dijodbenzol in Methanol auf solche Übergangsverbindungen hinweisen. Es konnten unter diesen Bedingungen jedoch nur Spuren von Anisol (< 0,1 %) gefunden werden. Wahrscheinlich bildet es sich hier bei sekundären solvolytischen Prozessen, an denen *m*- und *p*-Dehydrobenzol nicht beteiligt sind<sup>[44–46]</sup>.

Wie bereits erwähnt, liefert die Photolyse anderer Di-jod- und Trijodbenzolderivate in Benzol die erwarteten Phenylierungsprodukte. So führt 2,4,6-Trijodphenol zu 2,4,6-Triphenylphenol und dann zu 2,4,6-Triphenylphenoxyradikal. Dies ermöglicht eine allgemeine Synthese substituierter Phenoxyradikale. Andere Polyjodverbindungen sind ebenfalls untersucht worden (vgl. Tabelle 1), ohne daß die Arbeiten abgeschlossen wären. Dijodmethan gibt bei der Photolyse in Lösung Carbene<sup>[47]</sup>.

### 3.7. Sterische Effekte

*Eliel*<sup>[48]</sup> hat darauf hingewiesen, daß das starke Absorptionsmaximum von unsubstituiertem Biphenyl bei 249 nm ( $\epsilon = 15000$ ), verursacht durch einen Anregungszustand, bei dem die beiden Benzolringe konjugiert sind, durch die Einführung einer einzigen Methylgruppe in die *ortho*-Stellung unter gleichzeitiger Herabsetzung des Extinktionskoeffizienten auf 10500 nach 237 nm verschoben wird. Wenn zwei Methylgruppen in den *o,o'*-Stellungen stehen, verschwindet die Biphenylbande, und das Absorptionsspektrum ähnelt dem von *m*-Xylol. Der Grund dafür ist die nicht-ebene Konformation im angeregten Zustand, welche die ausgedehnte Resonanz weitgehend dämpft. Aus dem UV-Spektrum von *o*-Jodbiphenyl folgt ebenfalls, daß Jod in *o*-Stellung das Molekül aus der ebenen Konformation drängt<sup>[6]</sup>.

2-Jodbiphenyl sollte daher schneller photolysieren als 4-Jodbiphenyl, da beim Verlust von Jod aus einem Molekül 2-Jodbiphenyl das 2-Biphenylradikal eine stabilere ebene Struktur einnehmen könnte. Es zeigt sich jedoch, daß die Photolyse von 4-Jodbiphenyl in Benzol zu 90 %, die Photolyse von 2-Jodbiphenyl in Benzol aber nur zu 45 % ab-

[44] N. Kharasch u. R. K. Sharma, Abstracts 152nd Meeting Amer. Chem. Soc. 1966, S. 128 S.

[45] M. Stiles, R. G. Miller u. U. Burckhardt, J. Amer. chem. Soc. 85, 1792 (1963).

[46] R. W. Hoffmann, G. E. Vargas-Nunez, G. Guhn u. W. Sieber, Chem. Ber. 98, 2074 (1965).

[47] D. C. Blomstrom, K. Herbig u. H. E. Simmons, J. org. Chemistry 30, 959 (1965).

[48] E. L. Eliel: Stereochemistry of Carbon Compounds. McGraw-Hill, New York 1962, S. 177.

läuft<sup>[49]</sup>. Anscheinend konkurriert das Jod erfolgreich mit dem Benzol um das 2-Biphenylradikal, und außerdem spielen sicher sterische Faktoren bei der Bildung des Übergangszustandes für die Umwandlung in *o*-Terphenyl eine entscheidende Rolle. Das ergibt sich auch aus der Photolyse einer äquimolaren Mischung von 2- und 4-Jodbiphenyl in Benzol, bei der die *p*-Phenylierung 26-mal schneller als die *o*-Phenylierung abläuft. Hier könnte aber auch die Differenz der Lichtabsorption der beiden Verbindungen für die unterschiedlichen Ausbeuten an Phenylierungsprodukten verantwortlich sein.

### 3.8. Austausch

Lösungen von Jodbenzol in Hexan gehen bei Belichtung mit sichtbarem Licht Austauschreaktionen ein, die in Vergleichslösungen im Dunkeln nur zu weniger als 1 % nachgewiesen werden können<sup>[50]</sup>. Bei diesem Austausch wäre die direkte Substitution durch ein Jodatom denkbar<sup>[51]</sup>. Eine neuere Untersuchung von *Anbar* und *Rein*<sup>[52]</sup> mit einer Hochdruckquecksilberlampe und Trennfiltern bei 2850 und 3400 Å ergab, daß beim Isotopenaustausch mit Jod die Dejodierung unabhängig von der Konzentration an molekularem Jod verläuft, und daß die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches der Quadratwurzel der Jodkonzentration proportional ist.

Diese quadratische Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Jodkonzentration läßt sich mit den Reaktionen (13) und (14) vereinbaren.



Die Austauschreaktion (14) scheint deutlich schneller als der entsprechende Austausch von Jodäthan zu sein<sup>[57]</sup>, während die Reaktionsgeschwindigkeit von Jodbenzol und Jodäthan mit Natrium vermuten läßt, daß sich die relativen Austauschgeschwindigkeiten durch Jodverdrängung unter Radikalbildung umgekehrt verhalten sollten. Da die Geschwindigkeit der Dejodierung von der Jodkonzentration unabhängig ist, kann man annehmen, daß Reaktion (15) bei der verwendeten Jodkonzentration wenig bedeutend ist.



Ein Austausch gemäß (16) und (17) würde eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Jodkonzentration erfordern.

Obgleich der Anteil der Reaktion (17) während des Austausches normalerweise unbedeutend sein wird, kann eine solche Reaktion unter geeigneten Bedingungen vorherrschen, wobei Jod als Radikalfänger auftritt<sup>[57]</sup>.

[49] N. Kharasch u. T. G. Alston, unveröffentlicht.

[50] R. M. Noyes, J. Amer. chem. Soc. 70, 2614 (1948).

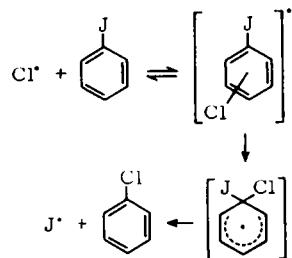
[51] R. M. Noyes u. D. J. Sibbett, J. Amer. chem. Soc. 75, 767 (1953).

[52] M. Anbar u. R. Rein, Chem. and Ind. 1963, 1524.

Die Verdrängung von Jod durch Chlor- oder Bromatome bei der Bestrahlung ist ebenfalls untersucht worden.

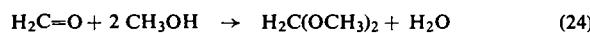
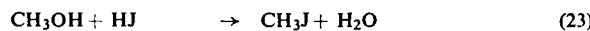
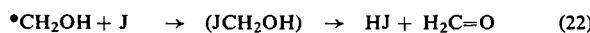


Die Reaktionen verlaufen glatt in Tetrachlorkohlenstoff oder in einem anderen inerten Lösungsmittel bei Raumtemperatur und unter Belichtung mit sichtbarem Licht, sie finden jedoch nicht im Dunkeln statt. Wenn ein Substituent vorhanden ist, läßt sich nachweisen, daß das eintretende Halogenatom immer an die Stelle des verdrängten Atoms tritt. Wahrscheinlich dissoziiert weder die aromatische Jodverbindung noch reagiert dann mit Halogen noch wird das Halogen unter Bildung eines Arylradiakals verdrängt, sondern das Jod wird direkt vom Halogen verdrängt. Diese Reaktion könnte über einen  $\pi$ - oder einen  $\sigma$ -Komplex als Zwischenstufe verlaufen<sup>[54]</sup>. Das Auftreten von Komplexen zwischen Aromaten und Halogenatomen wird indirekt durch die Selektivitätsuntersuchungen von Russell<sup>[55]</sup> sowie Walling und Mayahi<sup>[56]</sup> gestützt.



### 3.9. Abspaltungsreaktionen

Jod läßt sich bei der Photolyse in Cyclohexan<sup>[51]</sup> oder Methanol<sup>[53]</sup> durch Wasserstoff ersetzen. Die Ausbeute ist in den meisten Fällen gut<sup>[53]</sup>. Wasser, Methyljodid und Bis(methoxy)methan lassen sich ebenfalls als Reaktionsprodukte identifizieren. Für die reduktive Dejodierung wurden die Reaktionen (20)–(24) vorgeschlagen:



Diese Reaktionen ermöglichen eine allgemeine Synthese von spezifisch markierten Deuteriumverbindungen aus jodierten Vorstufen; als Lösungsmittel ist Perdeuteroaceton besonders geeignet.

[53] N. Kharasch u. P. Friedman, Abstracts 148th Meeting Amer. Chem. Soc. 1964, S. 27 S.

[54] B. Milligan, R. L. Bradow, J. E. Rose, H. E. Hubbert u. A. Roe, J. Amer. chem. Soc. 84, 158 (1962).

[55] G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 79, 2977 (1957).

[56] C. Walling u. M. F. Mayahi, J. Amer. chem. Soc. 81, 1485 (1959).

[57] J. F. Garst u. R. S. Cole, Tetrahedron Letters 1963, 679.

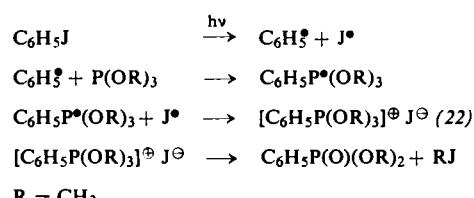
Szychlinski berichtete über die Photolyse von Chlor- oder Bromverbindungen unter Bedingungen, die einen Austausch von Halogen gegen Wasserstoff ermöglichen<sup>[58]</sup>.

Um die Wasserstoffdonatoreigenschaften von Lösungsmitteln zu vergleichen, wurde analog einer Methode von Bridger und Russell<sup>[59]</sup> 4-Jodbiphenyl in einer Mischung von Benzol und anderen wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln photolysiert. Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß Unterschiede in der Wasserstoffdonatoreigenschaft z.B. zwischen Methanol und Cyclohexan bestehen, doch für quantitative Aussagen sind weitere Untersuchungen notwendig.

Wenn die Photolyse von 4-Jodbiphenyl in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt wird, bildet sich 4-Chlorbiphenyl. Die Ausbeute an diesem Produkt sinkt mit der Dauer der Photolyse, wahrscheinlich, weil Cl oder  $\bullet CCl_3$ , die bei der Photolyse entstehen, das 4-Chlor- oder das 4-Jodbiphenyl unter Bildung anderer Produkte angreifen. Aus Bromoform als Photolysesmittel kann Brom freigesetzt werden. Die Ausbeute an Brombiphenyl beträgt 93 %; es tritt nur zu etwa 1 % Wasserstoffabspaltung ein, wie die Biphenylbildung zeigt<sup>[60]</sup>. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Resultaten von Cadogan und Mitarbeitern<sup>[66]</sup> überein, die die ähnliche Reaktion des aus Benzoylperoxid thermisch erzeugten Phenylradikals mit Bromoform untersuchten.

### 3.10. Synthese von Elementorganoo-Verbindungen

Die Synthese von Elementorganoo-Verbindungen durch den Angriff freier Radikale auf ein geeignetes Substrat ist bekannt. Die Zugänglichkeit vieler freier Radikale durch Photolyse von Aryljodiden macht diesen Syntheseweg besonders attraktiv; phosphor- und bororganische Verbindungen sind so bereits hergestellt worden. Griffin und Mitarbeiter<sup>[61,62]</sup> haben gezeigt, daß die Photolyse von Jodbenzol in einem drei- bis fünf-fachen Überschuß an Trimethylphosphit bei  $-3^{\circ}\text{C}$  in quantitativer Ausbeute Phenylphosphonsäure-dimethylylester liefert. Wahrscheinlich greift hierbei das Phenylradikal das Trimethylphosphit an:



Das Phosphoniumsalz (22) ist isoliert worden. Auch Vinyljodid läßt sich unter Bildung von Vinylphosphonsäure-dialkylester photolysieren.

[58] J. Szychlinski, Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) 35, 1709 (1961) und frühere Arbeiten.

[59] R. F. Bridger u. G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 85, 3754 (1963).

[60] N. Kharasch, R. K. Sharma u. M. Hussain, unveröffentlicht.

[61] J. B. Plumb u. C. E. Griffin, J. org. Chemistry 27, 4711 (1962).

[62] J. B. Plumb, R. Obrycki u. C. E. Griffin, J. org. Chemistry 31, 2455 (1966).

*Drawe* und *Caspari*<sup>[63]</sup> erhielten kürzlich aus einer Mischung von Arylhalogeniden und Triphenylphosphin oder Triphenylarsin durch Bestrahlung mit Gamma-Strahlen (Co-60-Quelle) Aryl-triphenyl-phosphonium-bzw. -arsoniumhalogenide. Durch Photolyse von Aryl-jodiden in Gegenwart von Triphenylarsin sollten sich Aryl-triphenyl-arsoniumjodide mit Kohlenstoff-Arsen-Bindungen herstellen lassen. Bei 50- bis 53-stündiger Photolyse von Jodbenzol in Gegenwart von Phosphortrichlorid oder -tribromid entsteht Phenylphosphordichlorid bzw. -dibromid<sup>[20]</sup>.

Nach *Bowie* und *Musgrave*<sup>[20]</sup> führt die Photolyse von Jodbenzol in Gegenwart von Borhalogeniden zur Bildung von Phenylbordihalogeniden und Diphenylborhalogeniden durch Substitution mit freien Radikalen. Die Hydrolyse der Produkte ergibt Boron- bzw. Borinsäuren. Die Ausbeuten nehmen von  $\text{BJ}_3$  über  $\text{BBr}_3$  nach  $\text{BCl}_3$  ab. Bortribromid wird am meisten verwendet. Mit geeigneten Jodverbindungen lassen sich so viele Boron- und Borinsäuren oder ihre Anhydride erhalten. Es gibt auch Hinweise auf  $^{\bullet}\text{BBr}_2$ -Radikale während der erwähnten Photolysen.

Bei der Photolyse von 1-Jodnaphthalin in Gegenwart von  $\text{BBr}_3$  entsteht ein 2-Naphthylderivat, das sich entweder durch Umlagerung des 1-Naphthylradikals oder des Zwischenproduktes 1-Naphthylbordibromid bildet<sup>[20]</sup>. Die Umlagerung des 1-Naphthylradikals scheint allerdings nach *M. S. Kharasch* und *Dannley*<sup>[64]</sup> ausgeschlossen zu sein, denn es isomerisiert selbst in kochendem Tetrachlorkohlenstoff nicht zum 2-Naphthylradikal. Da man aber weiß, daß sich 1-Naphthylverbindungen über ionische Zwischenstufen in 2-Naphthylverbindungen umlagern können, darf man wohl annehmen, daß 1-Jodnaphthalin oder 1-Naphthylbordibromid unter den Bedingungen des Experiments isomerisieren.

### 3.11. Photolyse anderer Halogenide

Mit zunehmender Stärke der Kohlenstoff-Halogen-Bindung sollte eine Photolyse immer schwieriger werden. Diese Voraussage wird durch die Photolyse von 4-Halogenbiphenylen bestätigt<sup>[65]</sup>. Während 4-Jodbiphenyl bei der Photolyse zu über 90 % zerstört wird, zersetzen sich 4-Fluorbiphenyl und 4-Chlorbiphenyl nur zu 1–2 %; 4-Brombiphenyl jedoch wird bis zu 80 % photolysiert. Die Produkte der Photolyse von 4-Brombiphenyl sind: *p*-Terphenyl, Biphenyl, Bromwasserstoff (20 bis 30 %) und Brombenzol (1 %). Kürzlich erhielten *Matsura* und *Omura* Biphenylderivate in 20 bis 40 % Ausbeute durch Photolyse substituierter Brombenzole in Benzol<sup>[68]</sup>. (Photolyse von Chlor- und

[63] *H. Drawe u. G. Caspari*, Angew. Chem. 78, 331 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 317 (1966).

[64] *M. S. Kharasch u. R. L. Dannley*, J. org. Chemistry 10, 406 (1945).

[65] *N. Kharasch, R. K. Sharma u. H. B. Lewis*, Chem. Commun. 1966, 418.

[66] *J. I. G. Cadogan, D. H. Hey u. P. G. Hubert*, J. chem. Soc. (London) 1965, 3950.

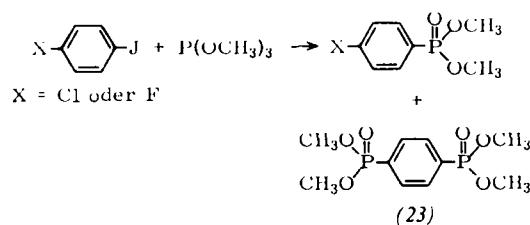
[67] *K. Dimroth, A. Berndt u. R. Volland*, Chem. Ber. 99, 3040 (1966).

[68] *T. Matsura u. K. Omura*, Bull. chem. Soc. Japan. 39, 944 (1966).

Bromarenen unter reduktiven Bedingungen<sup>[58]</sup> s. Abschnitt 3.9.).

*Joschek* und *Miller*<sup>[69]</sup> berichteten, daß eine Dauerbestrahlung von 4-Bromphenol in entgastem Wasser mit einer Niederdruck-Quecksilberdampflampe 4,4'-Dihydroxybiphenyl und Hydrochinon liefert. Ähnliche Ergebnisse wurden mit 2- und 3-Bromphenolen erhalten.

Obgleich C Cl- und C F-Bindungen in Arylhalogeniden kaum photochemisch gespalten werden, erhielten *Obrycki* und *Griffin* bei der Photolyse von *p*-Chlorjodbenzol und *p*-Fluorjodbenzol in Gegenwart von Trimethylphosphit eine beträchtliche Menge *p*-Phenylenbisphosphonat (23) neben dem erwarteten *p*-Chlorphenyl- bzw. *p*-Fluorphenylphosphonat.



Diese unerwartete Labilität der Kohlenstoff-Chlor- und Kohlenstoff-Fluor-Bindung wird dem aktivierenden Einfluß der Bis(methoxy)phosphon-Gruppierung in der *ortho*- oder *para*-Stellung zugeschrieben<sup>[70]</sup>.

Der auffallendste Effekt der Photolyse von sauerstofffreien wässrigen Fluorbenzollösungen ist das Verschwinden der Absorptionsbande des Fluorbenzols um 260 nm. Diese photochemische Änderung verläuft mit einer Quantenausbeute von 0,2 und ist fast vollständig reversibel, wenn wieder Sauerstoff zugegeben wird. Eine ähnliche Erscheinung läßt sich in Äthanol- oder *n*-Heptanlösungen beobachten. Die Quantenausbeute hängt in erster Ordnung von der Konzentration ab. Aufgrund dieser Ergebnisse wird die Bildung eines Dimeren postuliert<sup>[71]</sup>. Es soll zum Schluß noch darauf hingewiesen werden, daß die Gasphasenphotolyse von Hexafluorbenzol Hexafluordewarbenzol geben soll<sup>[72, 73]</sup>.

*Die Autoren sind der National Science Foundation und den National Institutes of Health für die Unterstützung ihrer Arbeiten zu Dank verpflichtet. Einer von uns (R.K.S.) dankt außerdem der Intra-Science Research Foundation für ein Stipendium.*

Eingegangen am 17. April 1967 [A 614]  
Übersetzt von Dr. G. Scheuerbrandt, Darmstadt

[69] *H. I. Joschek u. I. Miller*, J. Amer. chem. Soc. 88, 3269 (1966).

[70] *R. Obrycki u. C. E. Griffin*, Tetrahedron Letters 1966, 5049.

[71] *I. Loeff, L. M. Revetti u. G. Stein*, Nature (London) 204, 1300 (1964).

[72] *J. Haller*, J. Amer. chem. Soc. 88, 2071 (1966).

[73] *G. Cammaggi, F. Gozzo u. G. Cividali*, Chem. Commun. 1966, 313.

[74] Broschüre: 900 „(W-K)“ High-Intensity, Low Pressure 2537 Å Mercury Lamp; erhältlich bei Nuclear Supplies, Inc., P.O. Box 312, Encino, Calif. (USA).