

PHOTODEUTERIERUNG VON BENZALDEHYD UND SUBSTITUIERTEN BENZALDEHYDEN

ALBERT DEFOIN[†], ROSALIE DEFOIN-STRAATMANN UND HANS JOCHEN KUHN^{*}

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim a.d.Ruhr 1
Bundesrepublik Deutschland

(Received in Germany 23 January 1984)

Abstract - In the presence of deuterium oxide benzaldehyde (**1a**) and substituted benzaldehydes likewise possessing lowest triplet states of (n, π^*) character yield formyl-deuteriated benzaldehydes by fast and efficient photoreactions. Quantum yields of formation of 7-deutero benzaldehyde (**1b**) in solvent acetonitrile-deuterium oxide 3:1 are 0.57 at 313 nm, 0.54 at 334 nm, 0.62 at 365 nm, and in acetone-deuterium oxide 3:1 0.87 at 313 nm, 0.83 at 334 nm and 0.91 at 365 nm. By-products, mainly meso- and dl-dihydrobenzoin and benzoin, are formed to a small extent only. On the basis of CIDNP measurements the mechanism of photodeuteriation is discussed.

Zusammenfassung - Benzaldehyd (**1a**) und solche substituierten Benzaldehyde, deren niedrigste Triplettzustände (n, π^*)-Charakter aufweisen, werden in Gegenwart von Deuteriumoxid durch Belichtung in inerten Medien wie Aceton oder Acetonitril schnell und effizient in der Formylstellung deuteriert. Die Quantenausbeuten der Bildung von Formyl-D-benzaldehyd (**1b**) betragen in Acetonitril-Deuteriumoxid 3:1 0.57 bei 313 nm, 0.54 bei 334 nm und 0.62 bei 365 nm, in Aceton-Deuteriumoxid 3:1 0.87 bei 313 nm, 0.83 bei 334 nm und 0.91 bei 365 nm. Nebenprodukte, hauptsächlich meso- und dl-Dihydrobenzoin und Benzoin, entstehen nur in geringem Umfang. Anhand von CIDNP-Messungen wird der Mechanismus der Photodeuterierung diskutiert.

EINLEITUNG

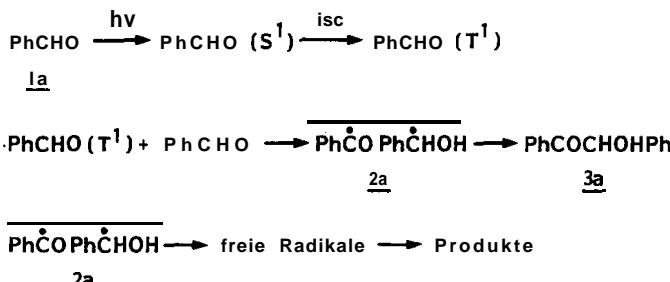
Die Photolyse von Benzaldehyd ist sowohl in der Gasphase wie in organischen Lösungsmitteln bereits eingehend untersucht worden. Produkte der Gasphasenphotolyse unterhalb 300 nm sind hauptsächlich Benzol und Kohlenmonoxid ¹⁾, während in Lösung Benzoin, Dihydrobenzoin und Desoxybenzoin gebildet werden ²⁾.

Blitzphotolytische ³⁾, ESR- ^{4,5,6)} und CIDNP-Studien ^{7,8,9,10,11)} in Lösungsmitteln wie Benzol oder Alkanen, die nicht an der Reaktion teilnehmen, haben erwiesen, daß Triplet-Benzaldehyd die reaktive Spezies ist und nicht angeregten Benzaldehyd (**1a**) unter Bildung des Radikalpaars ^{7,8,9)} angreift.

Aus diesem Radikalpaar entsteht durch Rekombination Benzoin (**3a**); weitere Produkte gehen aus den freien Benzoyl- und Hydroxybenzyl-Radikalen hervor. Photophysikalische Untersuchungen haben

^{*} neue Adresse:
Ecole Nationale Supérieure de Chimie
Université de Haute Alsace, 3 rue Alfred Werner
F-68093 Mulhouse Cedex, France

Schema 1



gezeigt, daß zwei Triplet-Zustände des Benzaldehyds existieren, ein $^3(n,\pi^*)$ - und ein $^3(\pi,\pi^*)$ -Zustand, und daß relative Lage, Eigenschaften und Wechselwirkungen dieser beiden Zustände sehr stark von der Substitution und dem Medium abhängig sind ^{12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22}. Bei vielen substituierten aromatischen Aldehyden hat der energetisch niedrigste Triplet-Zustand (n,π^*) -Charakter oder (π,π^*) -Charakter mit starkem (n,π^*) -Einfluß ^{14,15,18,22}.

Andere Autoren haben beobachtet, daß die Bildung des Hydroxybenzyl-Radikals beider Blitz-photolyse in reinem Wasser stark vermindert ist ³⁾ oder festgestellt, daß eine wisselige Benzaldehyd-Lösung praktisch keine photochemische Reaktivität zeigt ²³⁾.

Wie wir fanden ²⁴⁾, besteht aber der Wassereinfluß darin, daß ein schneller Austausch des Aldehyd-Wasserstoffs stattfindet. In Oeuteriumoxid führt die Belichtung von Benzaldehyd und einer ganzen Reihe substituierter Benzaldehyde mit hoher Quantenausbeute zur Bildung von formyl-deuterierten Benzaldehyden ²⁵⁾. Über diese neue Umsetzung berichten wir hier.

ERGEBNISSE

I. Photodeuterierung des Benzaldehyds

1. Einfluß des Lösungsmittels. Standardbedingungen.

Die Photodeuterierung findet nicht nur in reinem Deuteriumoxid statt, sondern auch in Mischungen von Oeuteriumoxid mit wasserlöslichen Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril. In Dioxan oder Tetrahydrofuran bildet sich durch Photoreduktion Benzylalkohol. Außerdem entstehen Harze; in Alkohol findet auch im Dunkeln teilweise Acetalbildung statt.

Unter Standardbedingungen belichteten wir 0.05 M Benzaldehyd-Lösungen in einem 3:1-Gemisch von Aceton mit Deuteriumoxid mit 350 nm-Fluoreszenzlampe. Durch Verwendung einer Lichtfilter-Lösung (Rappoldt No. 26), $\lambda > 330$ nm) wurde nur in die Absorption des Aldehyds eingestrahlt, um eine Sensibilisierung durch Aceton auszuschließen.

2. Einfluß der Belichtungswellenlänge. Blindversuche.

Die Deuterierung tritt auch unter anderen Belichtungsbedingungen ein, z.B. bei Verwendung von RPR-Fluoreszenzlampe 300 nm oder 350 nm ohne Filter. Bei 300 nm in Aceton wird das Licht vom Lösungsmittel absorbiert, die Reaktion verläuft dann photosensibilisiert. Kurzwellige Bestrahlung 1254 nm-Hg-Niederdrucklampe oder 265 nm-Laserpuls führt ebenfalls zur Deuterierung.

Wir haben sichergestellt, daß ohne Licht keine Oeuterierung des Aldehyds geschieht. Jedoch beobachteten wir bei der 300 nm-Belichtung eines reinen Aceton-D₂O-Gemisches eine langsame Austauschreaktion zwischen den Wasserstoff- und Deuteriumatomen des Wassers und des Acetons, die im NMR-Spektrum der Lösung an einer schwachen Erhöhung des DOH-Signals zu erkennen ist. Dieser Austausch ist etwa 2000mal langsamer als die Photodeuterierung des Benzaldehyds, kann aber dennoch

bei preparativen Versuchen mit langen Belichtungszeiten und dem Ziel hoher Deuterierungsgrade stören.

3. Einfluß des D_2O -Gehalts der Reaktionslösung.

Bei der 350 nm-Belichtung einer Lösung von Benzaldehyd in Aceton mit verschiedenen Anteilen D_2O (Abb.1) beobachtet man mittels NMR und GC zwei verschiedene Effekte. Die Deuterierungs geschwindigkeit k_{Deut} nimmt mit steigendem D_2O -Gehalt zu und erreicht ein Maximum bei 20-25%;

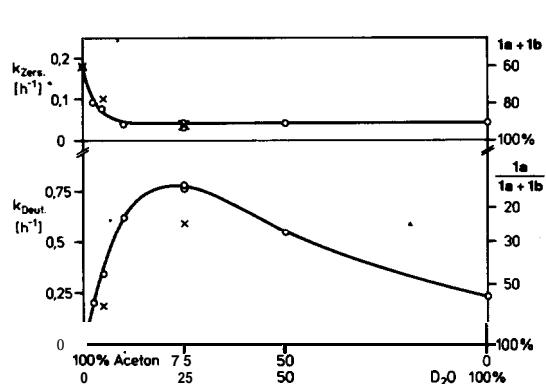


Abb. 1

Einfluß der Deuteriumoxid-Konzentration auf die Geschwindigkeit der Zersetzung des gesamten Benzaldehyds (1a+1b) (oben) und auf die Geschwindigkeit der Deuterierung (unten).
350 nm, 0.05 Mol/l, 2.4 h Belichtung.
o-o Aceton x-x Acetonitril

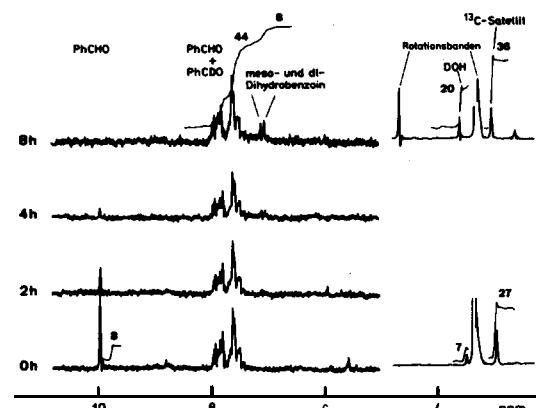


Abb. 2

H-NMR-Spektren (60 MHz) von Benzaldehyd-Lösungen (0.1 Mol/l) in Aceton-Deuteriumoxid 3:1 nach verschiedenen Belichtungszeiten.

für reines D_2O geht sie dann auf etwa ein Drittel zurück.[†] Außerdem hat das D_2O eine Schutzwirkung für den Benzaldehyd: die Geschwindigkeit der Benzaldehyd-Photolyse ($k_{Zers.}$) wird durch bis zu 10% D_2O auf etwa ein Viertel ihres Wertes in reinem Aceton vermindert. Etwa gleiche Verhältnisse findet man für Acetonitril; die Deuterierung ist hier jedoch etwas langsamer. Diese Befunde können nicht in der für zylindrische Belichtungsgefäß näher drukutierten Weise²⁷⁾ durch Unterschiede in den Brechungsindizes der verwendeten Medien erklärt werden, da diese sehr nahe beieinander liegen (n_D^{20} : Aceton 1.36, Acetonitril 1.36. Wasser 1.331).

4. Reaktionsverlauf.

Verfolgt man die Photodeuterierung mittels NMR-Spektroskopie der rohen belichteten Lösung, so sieht man ein schnelles Verschwinden des Aldehydsignals nahe 10 ppm, das der Zunahme des DOH-Signals nahe 4 ppm entspricht (Abb.2). Die Flächensumme beider Signale bleibt konstant, der primäre Vorgang ist also ein Austausch der Wasserstoff- und Deuteriumatome zwischen Wasser und Benzaldehyd.

Hat man bis zur vollständigen Deuterierung von 1a zu 1b in Aceton- oder Acetonitril-Lösung belichtet, so ist keine weitere Zunahme dieser Flächensumme mehr zu bemerken. Die organischen Lösungsmittel nehmen also nicht in wesentlichem Umfang an dieser Umsetzung teil. Weiterhin ist festzustellen, daß es praktisch keine bedeutende Rückbildung von 1a unter Abstraktion von Wasserstoff aus dem Lösungsmittel gibt. Eine Veränderung der aromatischen Protonen ist ebenfalls nicht zu beobachten.

† Dieser Abfall ist teilweise auf eine geringfügige Erniedrigung der Lichtabsorption zurückzuführen, die bei Zusatz steigender Mengen Wasser zu Aceton- oder Acetonitril-Lösungen von 1a zu beobachten ist.

Der kinetische Verlauf der Deuterierung, deren **Ausgangs-** und Endstoffe chemisch identisch sind, folgt einem exponentiellen Gesetz mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{Deut} :

$$[\text{Ia}]_t = [\text{Ia}]_{t=0} \exp(-k_{\text{Deut}} t)$$

Die kinetischen Uerte sind in der Tabelle 1 **zusammengefaßt**. Die Deuterierung in **Aceton** ist etwa 1.3mal so schnell wie in Acetonitril und etwa 1.5mal so schnell wie die Entdeuterierung. Die bei drei Wellenlingen bestimmten Quantenausbeuten (Tabelle 1) liegen in **Acetonum** 50 oder mehr Prozent **höher** als in Acetonitril, und **zwar auch bei** 365 nm, wo nicht mehr in das **Aceton** eingestrahlt wird. Die Zersetzungreaktion ist stets geringfligig (höchstens 6% von k_{Deut}) und praktisch unabhängig davon, ob **1a** in O_2O oder H_2O oder **1b** in H_2O photolysiert wird.

Tabelle 1

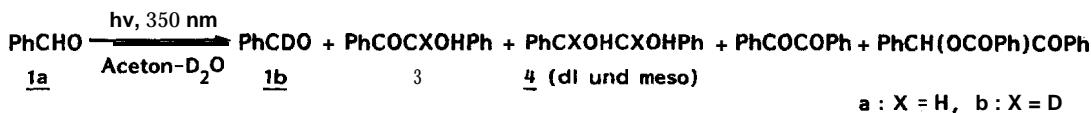
Kinetische Daten und Quantenausbeuten

Verbindung	Solvens	Deuterierung Zersetzung				guantdnausbeuten		
		$[h^{-1}]^a, b)$	$[h^{-1}]^a, c)$	k_{zers}	k_{rel}	d'	313	334
		k_{Deut}	k_{rel}	k_{zers}	k_{rel}			365 nm
1a	Aceton-D ₂ O 3:1	0.76	1	0.042	0.055	0.67	0.83	0.91
1a	CH ₃ CN-D ₂ O 3:1	0.59	0.76	-	-	0.57	0.54	0.62
1a	Aceton-H ₂ O 3:1	-		0.045	0.06			
1b	Aceton-H ₂ O 3:1	0.52 ^{e)}	0.68	0.037	0.05	0.87	0.74	0.84
1b	CH ₃ CN-H ₂ O 3:1	- ^{e)}	-	-	-	0.45	0.60	0.36

al 0.05 Mol/l, Srinivasan-Reaktor 350 nm b' **NMR-Bestimmung** c' GC- und **NMR-Bestimmung** d) Deuterierung bzw. Entdeuterierung. 0.0566 Mol/l, elektronisches Aktinometer. GC-Analyse; Reproduzierbarkeit \pm 0.01 bis 0.04
 e) Entdeuterierung

Die Bildung der Nebenprodukte lässt sich durch NMR-Spektroskopie (Abb.2') oder Gaschromatographie (Abb.3) verfolgen. In einer Aceton- O_2 -Mischung von 9:1 sind die Ausbeuten an Nebenprodukten etwa doppelt so hoch wie unter Standardbedingungen; hauptsächliche Nebenprodukte sind die Isomeren meso- und dl-Oihydrobenzoin \downarrow in Verhältnis 1:1 (ca. 4%). Daneben fanden wir 1% Benzoin (3) und sehr geringe Mengen (unter 0.3%) Benzil und Benzoesurebenzoinester, deren Konzentration konstant bleibt. Wir haben nachgeprüft, daß Benzil und Benzoin unter diesen Bedingungen nicht stabil sind. Unter Standardbedingungen ist die Bildung von Zersetzung- und Nebenprodukten fast 20mal langsam als die Deuterierung. Im Gegenzatz zu 2' entsteht unter unseren Bedingungen kein Desoxybenzoin.

Schema 2



Aus präparativen Ansätzen zur vollständigen Dauterierung von 1a zu 1b lassen sich neben 55% reinem 1b vom Oeuterierungsgrad 99% kleine Mengen (0.5%) deuteriertes Benroin (3b) sowie meso- und dl-Deuterodihydrobenzoin (4b, 1:1-Isomerengemisch, insgesamt 3Z' isolieren. Kondensationsprodukte mit dem Lösungsmittel entstehen nicht. Die Photolyse von Benraldehyd in D_2O stellt eine einfache neue Methods der präparativen Deuterierung in der Formyl-Position dar 25'.

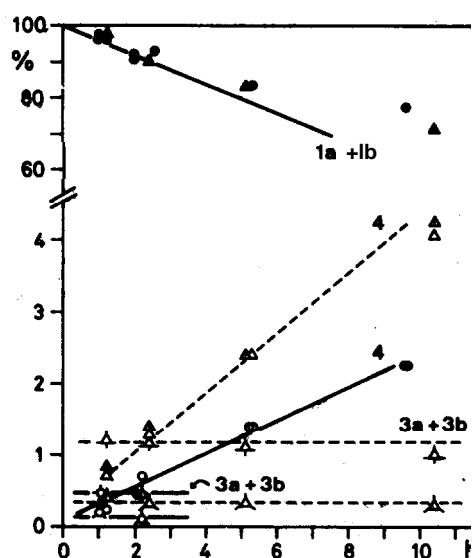


Abb.3

GC-Analyse der Zersetzung (oben) von Benzaldehyd und Deuteriobenzaldehyd (0.05 Mol/l) sowie der Bildung von Nebenprodukten (unten) in Abhängigkeit von der Belichtungszeit.

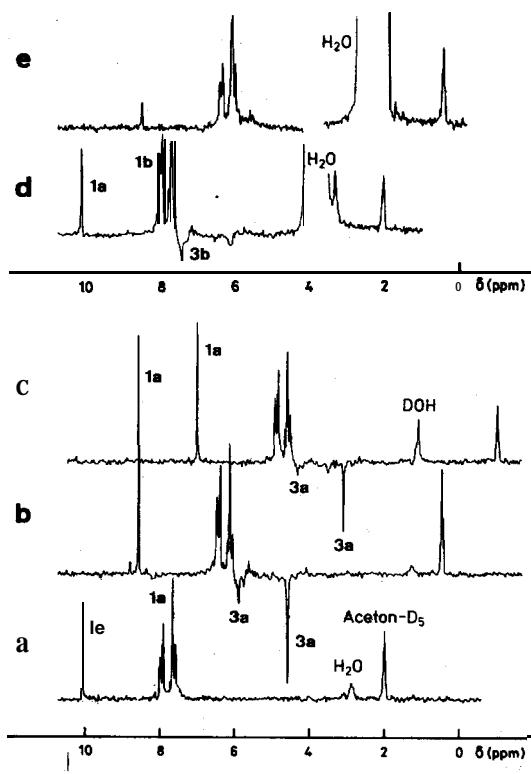


Abb.4

CIDNP-Versuche mit Benzaldehyd (1a) oder Deuteriobenzaldehyd (1b) (0.2 Mol/l)

- a) 1a in Aceton-D₆ vor der Belichtung
- b) 1a in Aceton-D₆, Belichtung
- c) 1a in Aceton-D₆-H₂O 3:1, Belichtung
- d) 1b in Aceton-D₆-H₂O 10:1, Belichtung
- e) 1b in Aceton-D₆-H₂O 10:1, danach

5. CIDNP-Versuche.

CIDNP-Hessungen während der Photolyse von Benzaldehyd in reinem Aceton-D₆ oder in Aceton-D₆-D₂O-Gemisch hatten ähnliche Ergebnisse wie frühere Arbeiten^{7,8,9,10,11} mit inertem Lösungsmittel. Es treten polarisierte Signale der fluttersubstanz 1a in Absorption und des Benzozins 3a in Emission auf. Eine Polarisation der isomeren Dihydrobenzoine ist nicht zu erkennen. Qualitativ hat die Anwesenheit von Wasser keinen signifikanten Einfluss auf die CIDNP-Signale (Abb.4); quantitativ führt sie zu einer leichten Verringerung der Polarisation von 1a und 3a.

Auch die Entdeuterierung wurde verfolgt (Abb.4d,e). Bei der Photolyse von Deuteriobenzaldehyd (1b) in Aceton/H₂O wird der gebildete Benzaldehyd (1a) stark polarisiert: das polarisierte Benzoin ist hier die deuterierte Verbindung 3b.

Bei der H/D-Austauschreaktion zwischen 1a und D₂O oder 1b und H₂O sind also die jeweilige fluttersubstanz und das gebildete isotopische Isomer gleichsinnig polarisiert. Das gebildete Benroin stammt aus dem jeweiligen Ausgangsbenzaldehyd.

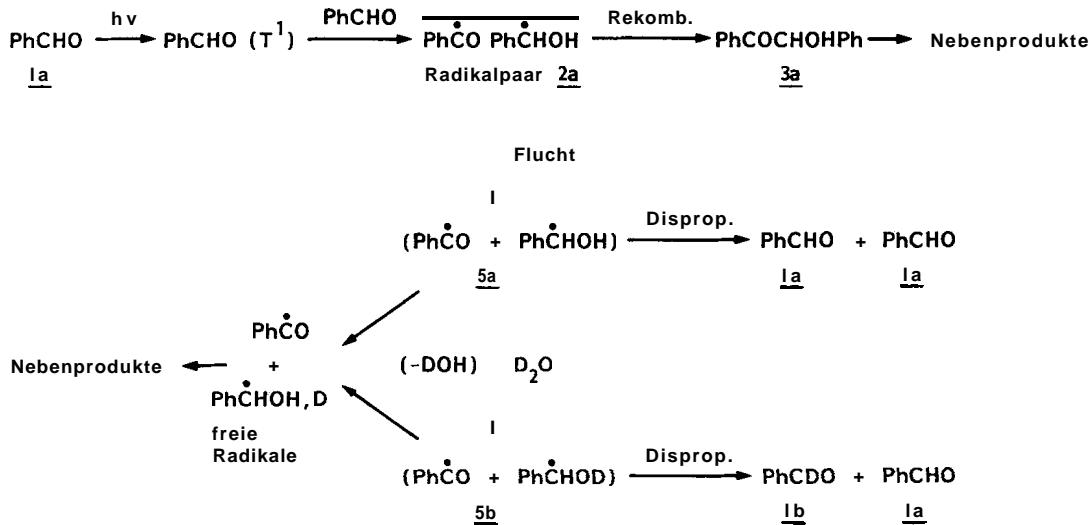
II. Diskussion

Der Hauptprozeß in der Photolyse von Benzaldehyd in Mischungen von Deuteriumoxid mit Aceton oder Acetonitril ist also ein photoinduzierter Austausch zwischen den Aldehydprotonen und den D-Atomen des schweren Wassers. Im Bereich der größten Deuterierungsgeschwindigkeit (20-25% im

Medium) ist dieser Austausch wegen seiner hohen Quantenausbeute stark dominierend gegenüber den Zersetzung- und Nebenreaktionen. Dieser Austausch, den wir auch für die Reaktion von formyl-deuteriertem Benzaldehyd (1b) mit H_2O nachgewiesen haben, muß ebenso zwischen 1a und H_2O und auch zwischen 1b und D_2O stattfinden.

Aus CIDNP- und ESR-Arbeiten ist bekannt, daß bei der Photolyse von Benzaldehyd in Benzol oder Alkanen in der ersten Stufe das Radikalpaar 2a aus tripletangeregtem 1a und einem zweiten, nicht angeregten Molekül 1a gebildet wird ^{3,4,7,8,9,10,11}. Für unsere Reaktionsbedingungen nehmen wir aufgrund des gleichartigen Reaktionsverlaufs mit oder ohne den Photosensibilisator Aceton sowie der CIDNP-Ergebnisse die gleiche Reaktionsfolge an. Die weiteren Stufen des photochemischen H/D-Austauschs sind bisher nicht bekannt. Nach den Kapteinschen Regeln ²⁸) sind Rekombinations- und Flucht-Produkte entgegengesetzt polarisiert; die CIDNP-Messungen zeigen daher an, daß Benzaldehyd und Benzoin (3a) auf verschiedenen mechanistischen Wegen gebildet werden. Da Benzoin am einfachsten durch Rekombination der Bestandteile des Radikalpaars 2a entstanden zu denken ist, sollte dann Benzaldehyd nicht durch Übertragung des Wasserstoffs vom Hydroxybenzyl- auf das Benzoylradikal innerhalb des Käfigs gebildet werden können, sondern erst nach dem Entkommen. Die beobachteten Einflusse von Wasser auf die Zersetzung- und Deuterierungsgeschwindigkeiten vertragen sich qualitativ gut mit der Hypothese einer Bildung von zwei zwar separierten Radikalen (5a bzw. 5b), die sich jedoch noch lange genug in einem Wasser-Käfig aufhalten, um mit hoher Wahrscheinlichkeit miteinander unter H- oder D-Wanderung zu zwei Molekülen Benzaldehyd zu reagieren (Schema 3). Für aprotische organische Lösungsmittel ist der Anteil einer solchen möglichen Disproportionierungsreaktion kleiner als 8% eingeschätzt worden ¹¹. Unsere experimentellen Befunde in wässriger Phase stehen dagegen durchaus mit der Annahme in Einklang, daß die Wirkung des Wassers eben darin besteht, die Diffusionsprozesse einzuschränken und dadurch die Chancen für die Disproportionierung zu verbessern. Experimentell ist der Effekt des Wassers an dem Einfluß der D_2O -Konzentration auf das Verhältnis von Deuterierung und Neben- oder Zersetzungspunktbildung abzulesen.

Schema 3



Die Stabilisierung durch das Medium verlangsamt die Bildung freier Radikale und fördert so die Umsetzung der Radikale innerhalb des Wasser-Käfigs. Nebenprodukte, die aus freien Radikalen entstanden zu denken sind, werden daher nur in sehr geringen Mengen gefunden. Im Einklang mit den CIDNP-gefundenen dürfte somit der beobachtete Grenzwert von insgesamt 6 %/h Zersetzung und Nebenproduktbildung bei der Photolyse von 1a oberhalb 10% D_2O der Umsetzung von 2a zu 3a entsprechen. Auch dl- und meso-Dihydrobenzoin können vorzugsweise aus 3a stammen, denn bei der Photolyse von Benzoin in Aceton- D_2O 3:1 beobachteten wir hauptsächlich Benzaldehyd- und Dihydrobenzoinbildung.

Die Deuterierung des sekundären Radikalpaaars 5a zu 5b ist direkt vom D_2O -Gehalt des Mediums abhängig. Die Konkurrenz zwischen der Disproportionierung von 5a zu zwei Molekülen 1a einerseits und der von 5b zu 1a und 1b andererseits entspricht dem im Bereich niedriger (unter 10%) D_2O -Konzentrationen in Aceton beobachteten linearen Verlauf der Deuterierungsreaktion (Abb. 1, unten). Für höhere D_2O -Gehalte scheint dieser Zusammenhang komplizierter zu sein.

Die H-Austausch-Reaktion von Hydroxybenzyl-Radikalen mit Benzaldehyd (Schema 41 wird als die Ursache der beobachteten Polarisation des Benzaldehyds angesehen 7,9,11) ihr Vorkommen auch in wässriger Lösung ist wahrscheinlich. Für die Deuterierung spielt sie aber wohl keine Rolle.

Schema 4



Quantitative Aussagen über das Maß der Beteiligung des Radikalpaarmechanismus an der Deuterierungsreaktion können wir aufgrund der CIDNP-Ergebnisse allein bisher noch nicht treffen. Laserblitzphotolyse-Experimente 29) haben im Einklang mit früheren Befunden 31) ergeben, daß der Tripletzustand des Benzaldehyds durch Wasser gelöscht wird. Auch in 0.005 M Lösung findet die Deuterierung noch statt. Es ist deshalb möglich, daß ein zweiter Deuterierungsmechanismus existiert. Die unmittelbare Beteiligung von H- und OH-Radikalen des Wassers ist allerdings wegen dessen hoher Dissoziationsenergie (119 kcal/Mol 30) fraglich. Andere Vorversuche haben ergeben, daß die Deuterierung von Benzaldehyd langsamer verläuft, wenn dieser Bestandteil eines 1:1-Komplexes mit α -Cyclodextrin 31) ist. Es ist denkbar, daß dies ein Weg ist, monomolekulare und bimolekulare Reaktionsweisen von 1a zu differenzieren.

Ein Austausch des tertiären Wasserstoffatoms im Benzaldehydhydrat 6 mit dem Solvens kann für den Mechanismus der Photodeuterierung keine Rolle spielen. 6 ist in wässriger Lösung nicht nachzuweisen. Die Gleichgewichtskonstante für die Hydratisierung von 1a liegt bei 0.008 32). Das als Modellsubstanz hergestellte Acetal 7, dessen UV-Spektrum dem von 6 gleichen müßte, absorbiert oberhalb 300 nm nicht. In geringem Ausmaß gebildetes Hydrat könnte also photochemisch nicht angeregt werden.



III. Deuterierung anderer aromatischer Aldehyde

Die Photodeuterierung ist nicht auf alle aromatischen Aldehyde anwendbar. Zwar lassen sich einige substituierte Benzaldehyde ähnlich gut wie Benzaldehyd selbst photodeuterieren, andere jedoch nicht. Tabelle 2 faßt unsere bisherigen Ergebnisse zusammen und zeigt, daß ein starker Einfluß der Substituenten und der Struktur auf die Photoreaktivität der aromatischen Aldehyde besteht.

Es können drei Gruppen von Aldehyden bezüglich ihres Verhaltens bei der Photodeuterierung unterschieden werden:

a) Alle untersuchten Monohalogenbenzaldehyde und Cyanobenzaldehyde lassen sich wie Benzaldehyd schnell und mit hoher Ausbeute photodeuterieren: die Werte für k_{Deut} und die relative berechnete Lichtabsorption gehen parallel. m- und p-Methylaldehyd, die Pyridinaldehyde und Isophthalodialdehyd photodeuterieren dagegen deutlich langsamer.

b) Die polycyclischen Aldehyde, die Nitrobenzaldehyde, p-fleethoxybenzaldehyd, p-Acetamidobenzaldehyd, die fünfgliedrigen heterocyclischen Aldehyde sowie N-Formylpiperidin werden nicht photodeuteriert und bleiben ganz oder fast unverändert. Bei 9-Anthracenaldehyd ist eine bereits

Tabelle 2

Kinetische Daten der Photodeuterierung und Zersetzung aromatischer Aldehyde
(0.05 Mol/l, Aceton-D₂ 0.3:1, 350 nm, NMR- und CC-Analyse,

Verbindung	rel k_{Deut}	rel k_{Zers}	rel Lichtabs. (berechnet)	Niedrigster Triplet-Zustand (kcal/Mol)	Lit.
Benzaldehyd	1	0.06	1	n,π* (71.6, 12, 13, 17, 30, 33)	
o-Fluorbenzaldehyd	1.32	0.06	1.34		
m-Fluorbenzaldehyd	1.50	c)	1.28		
p-Fluorbenzaldehyd	0.98	0.03	1.01	n,π* 191	
o-Chlorbenzaldehyd	2.16	c)	1:78	(69.6, 33)	
m-Chlorbenzaldehyd	1.77	c,	1.20		
p-Chlorbenzaldehyd	1.48	0.03	1.32	n,π* 170.8, 13, 16, 18, 19, 20, 22, 33, 34, 35)	
o-Brombenzaldehyd	1.36	0.14 ^{b)}	1.91		
m-Brombenzaldehyd	1.38	c,	1.21		
p-Brombenzaldehyd	1.33	0.04 ^{b)}	1.36	n,π* (69.7) 12, 13, 20)	
m-Cyanobenzaldehyd	1.28	c)	1.21		
p-Cyanobenzaldehyd	1.56	0.08	1.70		
o-Isopropylbenzaldehyd		e)			
m-Methylbenzaldehyd	0.7	0.07	1.30		
p-Isopropylbenzaldehyd	0.55	0.08	1.12	n,π* (71.3, 16, 18, 19, 20, 21, 30, 34)	
Pyridin-2-aldehyd	0.40	c)	1.40	n,π* 19, 36)	
Pyridin-3-aldehyd	0.44	c)	1.51	n,π* 19, 36)	
Pyridin-4-aldehyd	0.13	0.23	1.30	n,π*/π,π* 19, 361	
p-Methoxybenzaldehyd	0	0.02	1:13	π,π* (71.0, 13, 16, 18, 20, 21, 30, 35, 37)	
o-Nitrobenzaldehyd	0	d, f)		n,π* (61-62) 38, 39)	
m-Nitrobenzaldehyd	0	0			
p-Nitrobenzaldehyd	0	0.04 ^{f)}	2.80	n,π* 39,	
p-Acetamidobenzaldehyd	0	Cl			
1-Naphthaldehyd	0	0		π,π* (56.4) 30, 33, 37, 40)	
2-Naphthaldehyd	0	0	2.50	π,π* 159.3, 12, 30, 33, 37)	
9-Anthraldehyd	0	0.11 ^{g)}	2.81		41,
2-Fluorenaldehyd	0	0			
Chinolin-3-aldehyd	0	0			
Chinolin-4-aldehyd	0	0			
Furfural	0	0			
Thiophen-2-aldehyd	0	0			
Zimtaldehyd	0	f)			
N-Hethylpyrrol-2-ald	0	0			
N-Formylpiperidin	0	0			
Phthalaldehyd		e,			
Isophthalaldehyd	0.38	0.17	1.79		
Terephthalaldehyd		e)		n,π* (65.7) 17, 181	

a) nach UV-Spektrum, Lampenemission und Geometrie ²⁷⁾ für den Bereich 330 - 400 nm korrigiert b, Benzaldehyd-Bildung durch Entbromierung; o-Isomer $k(Zers)=0.07$, p-Isomer $k(Zers)=0.02$ c) nicht quantitativ bestimmt, aber schwach d) nicht bestimmt e) starke Zersetzung f) Isomerisierung g) Dimerisierung

beschrieben langsame Dimerisation^{41,421} zu beobachten; o- und p-Nitrobenzaldehyd isomerisieren zu o- bzw. p-Nitrosobenzoësäure^{38,39,43)}; Diphenylacetaldehyd bildet Diphenylmethan⁴⁴⁾

c) Mehrere andere untersuchte aromatische Aldehyde schließlich gehen andersartige Reaktionen ein, die Nachweis und Verfolgung der vielleicht in geringem Maße ablaufenden Deuterierung erschweren. o-Methyl- und 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd, Phthal-⁴⁵⁾ und Terephthaldialdehyd sowie 2- und 4-Carboxymethylbenzaldehyd⁴⁶⁾ gehören zu dieser Gruppe.

Orientierende Laserblitzphotolyse-Versuche²⁹⁾ haben gezeigt, daß die Lebensdauern der beobachteten Triplettzustände von a, b oder p-Cyanobenzaldehyd (Gruppe a) durch Wasser (bzw. D₂O) gelöscht werden können, die von p-Methoxybenzaldehyd oder 2-Naphthaldehyd (Gruppe b) dagegen nicht.

IV. Schlußfolgerungen

Aromatische Aldehyde haben im allgemeinen zwei Arten von Triplettzuständen, einen ^{3(n,π*)} und einen ^{3(π,π*)} Zustand, deren relative Energielage von der Umgebung, z.B. dem Lösungsmittel, und der Struktur abhängig ist. Die genaue Lage der Triplettenergien aromatischer Aldehyde ist jedoch nur in wenigen Fällen bekannt, schon gar nicht für wäßrige Medien.

Von Benzaldehyd^{12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22)} selbst, den p-Halogenbenzaldehyden^{12,13,16,18,19,20,22,34,35)}, von p-Tolylaldehyd^{16,18,19,20,21,34,35)} und o- und p-Pyridinaldehyd^{19,36)} ist bekannt, daß die niedrigsten Triplettzustände bei etwa 69 bis 72 kcal/Mol liegen und ^{n,π*}-Charakter haben. Diese Aldehyde gehören in die Gruppe a), die photodeuterierbaren Verbindungen.

Im Gegensatz dazu hat der niedrigste Triplettzustand von p-Methoxybenzaldehyd^{13,16,18)-20,21,35,37)} bei ca 70 bis 71 kcal/Mol deutlichen ^{π,π*}-Charakter. 1- und 2-Naphthaldehyd sind typische Polyaromaten, ihre niedrigsten Triplets bei 56 bzw. 59 kcal/Mol haben eindeutigen ^{π,π*}-Charakter^{12,371}. Diese Aldehyde gehören zur Gruppe b), den nicht-reaktiven Verbindungen.

Wir vermuten deshalb, daß allgemein Aldehyde mit niedrigsten ^{n,π*}-Triplets die Photodeuterierung eingehen, solche mit ^{π,π*}-Charakter aber nicht. Diese Hypothese finden wir bestätigt beim Vergleich unserer Befunde mit photophysikalischen und kinetischen Daten von Arylalkylketonen. z.B. den gut untersuchten Phenylpentanonen-(1)^{47,48)}: Für die unsubstituierte Verbindung, die halogen- oder cyanosubstituierten sowie für die analogen Pyridyl- und andere Typ II-photoreaktive Ketone liegt der ^{3(n,π*)}-Zustand stets 1 bis 7 kcal/Mol tiefer als der ^{3(π,π*)}-Zustand; für die wenig reaktiven Methoxyderivate ist der niedrigste Triplett dagegen ein ^{π,π*}-Zustand. Bei den m- und p-tethylderivaten sind beide Triplets praktisch isoenergetisch. Auf der Grundlage dieser Daten sind demnach sinnvolle Voraussagen[†] über das Photodeuterierungsverhalten weiterer substituierter aromatischer Aldehyde möglich. Umgekehrt können aus einfach durchzuführenden Photodeuterierungsexperimenten Hinweise auf die Natur der reagierenden Triplettzustände gewonnen werden.

Einen interessanten Sonderfall stellen die Nitrobenzaldehyde dar, deren Triplettzustände ^{n,π*}-Charakter besitzen³⁹⁾. Während die Triplettzustände einer Reihe von substituierten Benzaldehyden der Gruppe a) blitzspektroskopisch beobachtet werden können, wurde bei p-Nitrobenzaldehyd kein Transient gefunden, auch nicht photosensibilisiert²⁹⁾. Die Nitrogruppe führt möglicherweise zu einer starken Verkürzung der Triplettlebensdauer und verhindert damit auch die Bildung des Radikalpaares.

* Da in polaren Medien die ^(π,π*)-Triplets nach niedrigen, die ^(n,π*)-Triplets nach höheren Energien tendieren, haben wir jedoch zu berücksichtigen, daß vermutlich im Medium Wasser in dieser Hinsicht für die Deuterierung geraderechtungünstige Verhältnisse herrschen.

Die beschriebene Photodeuterierung ist von praktischer Bedeutung, weil sie die direkte Darstellung formyldeuterierter substituierter **Benzaldehyde ermöglicht** ²⁵.

Herrn Dr. Knut Hildenbrand danken wir für die Aufnahme und Diskussion der CIDNP-Spektren, den Herren Dr. Reinhard Benn und Dr. Helmut Görner für Diskussionen, Frl. Dagmar Kreft für die Bestimmung von Puantenausbeuten und Frau U. Rauhut für die gaschromatographische Analyse der deuterierten Aldehydgemische.

EXPERIMENTELLES

CIDNP-Hessungen: Bruker WH 90, **Hg/Xe-Lampe** 1000 W. NMR-Spektren: Varian EN 360 oder Bruker WP 80. UV-Spektren: Cary 17. GC-Messungen: Varian 3700 IV, Varian 1400 oder Carlo-Erba 2900 mit FID, Kapillarsäule OV 101 oder OV 221. **20m, N₂**.

Die flüssigen Aldehyde wurden unter Argon destilliert, p-Cl-Benzaldehyd (**Fp. 48-49°**) durch Zonenschmelzen gereinigt, p-Br-Benzaldehyd (**Fp. 58-59°**) aus Cyclohexan umkristallisiert. **p-CN-Benzaldehyd** (**Fp. 96-101°**) und 2-Naphthaldehyd (**Fp. 59.5-60°**) unter Argon sublimiert; andere Aldehyde (Merck oder EGA) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Alle Aldehyde wurden unter Argon und Lichtausschluß im Kühlschrank aufbewahrt. Oichtestbestimmung **bei Raumtemperatur: PhCHO d=1.044; PhCDO d=1.058.**

Aceton und Acetonitril wurden über **4Å-Molekularsieb-Säulen** getrocknet und unter Argon destilliert und aufbewahrt (**Wassergehalt 0.05%**). Deuteriumoxid (MERCK Uvasol **99.7%**) und alle anderen **Lösungsmittel wurden ebenfalls** entgast und unter Argon aufbewahrt.

Belichtungen: Karussell-Apparatur mit intensiver Magnetrlhrung ⁴⁹ in einem RAYONET RPR 100 Photoreaktor mit sechzehn 24 W-Fluoreszenzröhrenlampen 3000 oder 3500 Å und einem **doppelwandigen** Hohlzylinder-Filterschacht mit Rappoldt **No.9-Filterlösung** (5 mm-Schicht, $\lambda \geq 330$ nm ²⁶). **Belichtungsgefäß:** 25 ml Duranglasrohren ($l=20$, $d=1.7$ cm) mit "Hirschgeweih"-Aufsätzen zur Ent- und Begasung.

Belichtungen bei 254 nm: Wassergekühlte (**30°**C) Hg-Niederdrucklampe (**Gräntzel**, 250 mA, hammerförmiges Entladungsrohr, Vycor-Filter).

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten wurden Argon-gesättigte **Lösungen** von 1 mMol Aldehyd in 20 ml **Aceton-D₂O** 3:1 (0.05 Mol/l) 1, 2 und 4 **Stunden** belichtet. **GC-Proben** wurden unter Argon aus 2 ml **Belichtungslösung, genügend MgSO₄** und 2 ml Naphthalinlösung (5 mg/ml **CH₂Cl₂**) als **internem Standard** bereitet. Für NMR-Hessungen wurden belichtete **Proben** mit der gleichen Menge **CH₂Cl₂** verdünnt, von der **wäßrigen** Schicht abgetrennt, über **MgSO₄** getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und in **CDCl₃** gelöst.

Der Wassergehalt der **Aceton**- bzw. Acetonitril-Deuteriumoxid-Gemische 3:1 wurde durch Vergleich des DOH-Signals (um 4 ppm) mit dem **13-C-Satellitensignal** des organischen **Lösungsmittels** (um 3 ppml bestimmt; die Fläche des 13-C-Signals entspricht 1.21. **H₂O** in **D₂O** in **Aceton**- bzw. 0.8% **H₂O** in **D₂O** in **Acetonitril-Lösung**). Typischer Gehalt **0.5% H₂O** in **D₂O**.

Die Quantenausbeuten wurden an Argon-gesättigten **Lösungen** in **Aceton-D₂O** oder **Acetonitril-D₂O** 3:1 (0.0566 Mol/l **1a** bzw. **1b**) mittels eines integrierenden elektronischen Aktinometers nach Schaffner ⁵⁰ mit 1000W **Hg/Xe-Lampe** und Honochromator gemessen, das durch Ferrioxalat-Aktinometrie ³⁰¹ geeicht war. Die **Proben** (6 ml, 2 cm-Küvetten) wurden in einer glove-box unter Argon vorbereitet. Die Reaktionen wurden bis etwa 30% **Umsatz** und max. **27** Nebenproduktbildung verfolgt. **k_{Deut}** und **k_{Zers}** wurden nach $k_t = \ln \{ [1a]_{t=0} / [1a]_t \}$ bestimmt. Zur GC- oder NMR-Eestimmung des Verhältnisses von **1a** und **1b** in den belichteten **Proben** wurde mit **CH₂Cl₂** extrahiert, über **MgSO₄** getrocknet, abgedampft und in **CDCl₃** aufgenommen. GC-Trennung von **1a** und **1b**: Varian 3700, 100 m OV 225, **80°**, **H₂**. Typische Retentionszeiten: **1a** 32.2; **1b** 32.6 min. GC-Eichmessungen an **1a/1b-Gemischen** ergaben keine **größeren** Fehler als 1% vom Sollgehalt. Bei der Auswertung der 60 MHz-NMR-Spektren (**CHO-peak**) lagen die Fehler zwischen 2 und 42.

Preparative Darstellung von 1b

Eine **Lösung** von 6.0 ml **1a** in 400 ml **Aceton** und 100 ml **D₂O** wird mit Argon gesättigt und in einer Tauchlampenapparatur aus Solidex-Glas mit einer Hg-Hochdrucklampe HP 125 W (Philips) 14 **Stunden** belichtet, unter schwachen Vakuum bei **30-40°**C eingeengt und dreimal mit **CH₂Cl₂** extrahiert; der Extrakt wird über **MgSO₄** getrocknet und wie vorher eingedampft. Das rohe **gelbe** Produkt wird durch Destillation (**Kp. 47°**C / 5 Torr) gereinigt. Ausbeute: 3.4-3.5 g, 55% d.Th., Deuterierungsgrad **99%**. Aus dem **Rückstand** kristallisiert eine unbekannte **weiße** Substanz (2%, **Fp. 281-82°**C, aus THF). Extraktion mit **Sodalösung** trennt 147 mg (2%) Benzoesäure (**Fp. 117-21°**C, aus Wasser) ab. Durch Säulenchromatographie an **Kieselgel** 40 MERCK isoliert man teildeuteriertes Benzoin **3b** (**30 mg, 0.5%**,

gelbliche Kristalle. $\text{Fp. } 135-36^\circ\text{C}$ aus Ethanol. Deuterierungsgrad 78% durch Elution mit Dichlormethan und teildeuteriertes meso- und $\alpha,1$ -Dihydrobenzoin **4b** (weiße Kristalle, 190 mg, 37%, $\text{Fp. } 85-88^\circ\text{C}$, Deuterierungsgrad 65%) im Verhältnis 1:1 durch Eluieren mit Dichlormethan/Diethylether 4:1. Alle Verbindungen wurden durch IR- und NMR-Spektren, Schmelz- und Mischschmelzpunkte mit authentischen Proben identifiziert.

Ethylacetat-7-(α,α' -Diethoxytoluol)

Die Mischung von 10 ml **1a** und 15 g wasserfreiem Kupfersulfat in 20 ml Cyclohexan und 20 ml Ethanol absolut wird mit Argon gespült und magnetisch gerührt. Nach weiteren 5 h enthält die Mischung nur noch 37% **1a**. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 21 g Rückstand, die durch Feindestillation im Vakuum ($\text{Kp. } 90-108^\circ\text{C}/32 \text{ mm Hg}$) gereinigt werden. Ausbeute 70%. UV-Spektrum in Acetonitril-Deuteriumoxid 3:1 (λ max. log ϵ): 267 nm (1.91), 263 (2.18), 261 (2.12), 257 (2.28), 251 (2.17), 246 (2.00), Schultern bei 241, 236, 230, Minimum bei 227 (1.30). NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 1.24 t, 6 H (2CH_3); 3.60 dq, 4 H (2CH_2); 5.36 s, 1 H (CH); 7.4 m, 5 H (arom.).

BIBLIOGRAPHIE

- 1) M. Berger, I.L. Goldblatt, C. Steel, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1717-1725 (1973).
- 2) J.S. Bradshaw, R.D. Knudsen, W.W. Parish, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 1321-1322.
- 3) A. Beckett, A.D. Osborne, G. Porter, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 873-881 (1964).
- 4) R. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1968B**, 84-90.
- 5) H. Murai, K. Obi, *J. Phys. Chem.* **79**, 2446-2450 (1975).
- 6) P.W. Atkins, I.C. Buchanan, R.C. Gurd, K.A. McLauchlan, A.F. Simpson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1970**, 513-514.
- 7) P.W. Atkins, J.M. Frimston, P.G. Frith, R.C. Gurd, K.A. McLauchlan, *J. Chem. Soc. Faraday* **II, 59**, 1542-1557 (1973).
- 8) M. Cocivera, A.M. Trozzolo, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1772-1774 (1970).
- 9) G.L. Closs, D.R. Paulson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7229-7231 (1970).
- 10) H.D. Roth, M.L. Manion, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 779-783 (1975).
- 11) P.G. Frith, K.A. McLauchlan, *J. Chem. Soc. Faraday* **II, 71**, 1984-1993 (1975).
- 12) D.R. Kearns, W.A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5087-5097 (1966).
- 13) T. Takemura, H. Baba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**, 2756-2762 (1969).
- 14) J. Olmsted III, M.A. El-Sayed, *J. Hol. Spectrosc.* **40**, 71-83 (1971).
- 15) L. Goodman, M. Koyanagi, *Mol. Photochem.* **5**, 369-415 119721.
- 16) T.H. Cheng, N. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **13**, 194-198 (1972); **14**, 415-421 (1972); *Mol. Phys.* **27**, 281-307 (1974).
- 17) Y. Murakami, R. Shimada, Y. Kanda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 1673-1679 (1972).
- 18) M. Batley, R. Bramley, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 337-342 (1972).
- 19) M. Koyanagi, L. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* **21**, 1-8 (1973).
- 20) H. Hayashi, S. Nagakura, *Chem. Phys. Lett.* **18**, 63-66 (1973); *Mol. Phys.* **27**, 969-979 119741.
- 21) E.T. Harrigan, N. Hirota, *Mol. Phys.* **31**, 663 - 680; 681-697 (1976).
- 22) O.S. Khalil, S.W. Hankin, L. Goodman, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 187-190 (1977).
- 23) G.G. Wubbels, R.L. Letsinger, *J. Org. Chem.* **42**, 1810-1811 (1977).
- 24) A. Defoin, H.J. Kuhn, D. Schulte-Frohlinde, R. Straatmann, Contributed Paper No. 49, Abstracts of Plenary Lectures and Contributed Papers, p.120, **VIII IUPAC-Symposium on Photochemistry**, Seefeld, Austria, July 13-19, 1980.
- 25) A. Defoin, R. Defoin-Straatmann, H.J. Kuhn, *J. Label. Comp. Radiopharm.* **19**, 891-898 (1982).
- 26) M.P. Rappoldt, *Ph.D. Thesis*, Leiden 1958, p.17. Filtersg.: 3g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 650g $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 1 H_2O
- 27) M.D. Shetlar, *Mol. Photochem.* **5**, 287-309 (1973).
- 28) R. Kaptein, *Adv. Free-Radical Chem.* **5**, 319-380 (1975).
- 29) H. Görner, noch unveröffentlichte Versuche.
- 30) S.L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Dekker, New York, 1973.
- 31) K. Uekama, S. Narisawa, F. Hirayama, M. Otagiri, K. Kawano, T. Ohtani, H. Ogino, *Intern. J. Pharm.* **13**, 253-261 (1983).
- 32) R.A. McClelland, M. Coe, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2716-2725 (1983).
- 33) P.S. Engel, B.M. Monroe, *Adv. Photochem.* **8**, 245-313 (1971).
- 34) Y. Udagawa, D.M. Hanson, *Chem. Phys. Lett.* **45**, 228-230 (1977).
- 35) S.W. Mao, N. Hirota, *Mol. Phys.* **27**, 309-326, 327-336 (1974).

- 36) K.J.Lataś, A.M.Nishimura,
J. Photochem. **9**, 577-580 (1976).
- 37) E.C.Lim, R.Li, Y.H.Li,
J. them. Phys. **50**, 4925-4933 (1969);
E.C.Lim, Y.H.Li, R.Li,
J. Chem. Phys. **53**, 2443-2446 (1970).
- 38) W.G.Filby, K.Günther,
Z. Physikal. Chem. **NE 125**, 21-26 (1981).
- 39) G.G.Wubbels, T.F.Kalhorn, D.E.Johnson,
D.Campbell, J. Org. Chem. **47**, 4664-4670 (1982).
- 40) G.S.Hammond, P.A.Leermakers,
J. Am. them. Soc. **84**, 207-211 (1962).
- 41) P.Suppan, Tetrahedron Letters **1971**, 4469-4472.
- 42) A.Castellan,
C. R. Acad. Sci. Paris 281 C, 221-224 (1975).
- 43) M.V.George, J.C.Scaiano,
J. Phvs. Chem. **84**, 492-495 (1980).
- 44) K.Schaffner, Chimia **19**, 575-602 (1965).
- 45) J.C.Scaiano, M.V.Encinas, M.V.George,
J. Chem. Soc. Perkin II **1980**, 724-730.
- 46) R.J.Spangler, L.G.Henscheid, K.T.Buck,
J. Org. them. **42**, 1693-1697 (1977).
- 47) P.J.Wagner, A.E.Kemppainen, H.N.Schott,
J. Am. Chem. Soc. **95**, 5604-5614 (1973).
- 48) P.J.Wagner, E.J.Siebert,
J. Am. Chem. Soc. **103**, 7329-7335 (1981).
- 49) R.Straatmann, H.J.Kuhn,
Mol. . . I, 203-208 (1976);
H.J.Kuhn, R.Straatmann,
EPA Newsletter January **1978**, 21-27
- 50) W.Amrein, J.Gloor, K.Schaffner,
Chimia **28**, 185-188 (1974).