



**BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL**

---

**- Photochemie der Ketone -**

Experimente und Konzepte für die Lehre

sowie

die Untersuchung der photochemischen Bildung  
von 1,2-Dibenzoylathan aus Butyrophenon

---

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**  
**(*doctor rerum naturalium*, Dr. rer. nat.)**

eingereicht in der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der  
Bergischen Universität Wuppertal

von

**Heiko Hoffmann**

**aus Reinheim im Odenwald**

Frankfurt am Main bzw. Wuppertal, 2020

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20200730-123636-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20200730-123636-3>]

DOI: 10.25926/v39b-vp35

[<https://doi.org/10.25926/v39b-vp35>]

Aufgrund der Nutzung von Materialien zweier Referenzen wird um die Beachtung folgender Hinweise gebeten:

Referenz [29]: Reprinted (Adapted or Reprinted in part) with permission from:  
Heiko Hoffmann and Michael W. Tausch; Low-Cost Equipment for Photochemical Reactions;  
Journal of Chemical Education 2018 95 (12), 2289-2292;  
DOI: 10.1021/acs.jchemed.8b00442.  
Copyright 2018 American Chemical Society (ACS) and Division of Chemical Education, Inc.  
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.8b00442>

Referenz [33]: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/nadc.20164052680>



---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2015 bis April 2020 an der Proবাদis-Hochschule in Frankfurt am Main bzw. als externer Doktorand am Lehrstuhl für Chemie und ihre Didaktik der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Bergischen Universität Wuppertal unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael W. Tausch angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael W. Tausch
2. Gutachter: Prof. Dr. Ullrich Scherf

Eröffnung des Promotionsverfahrens: 10.06.2020

Datum der Disputation: 08.07.2020

#### Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig als externer Doktorand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael W. Tausch an der Proবাদis-Hochschule in Frankfurt am Main durchgeführt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht. Weiterhin erkläre ich, dass die Dissertation weder in der gegenwärtigen noch einer anderen Fassung einem anderen Fachbereich einer wissenschaftlichen Hochschule vorgelegen hat.

Frankfurt am Main, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ Heiko Hoffmann

---

# Danksagung

Vor allem möchte ich mich bei meinem geschätzten Doktorvater Herrn **Prof. Dr. Michael W. Tausch** ganz herzlich bedanken für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Annahme als externer Doktorand, für die sowohl fachdidaktisch als auch fachwissenschaftlich interessante und vielseitige Themenstellung und für die sehr gute und überaus konstruktive Betreuung. Sie waren sowohl fachlich als auch menschlich stets ein Vorbild für mich.

Bei Herrn **Prof. Dr. Thomas Bayer** und Herrn **Prof. Dr. Udo Müller-Nehler**, meinen geschätzten Vorgesetzten, möchte ich mich ebenfalls ganz herzlich bedanken für die Ermöglichung der Anfertigung dieser berufsbegleitenden Dissertation, für die damit verbundenen Freiheiten, für die großzügige finanzielle und ideelle Unterstützung und für die Rückendeckung während dieser nicht einfachen Zeit und Konstellation.

Herrn **Prof. Dr. Ullrich Scherf** danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Frau **Prof. Dr. Claudia Bohrmann-Linde** und Herrn **Prof. Dr. Thorsten Benter** danke ich für die Bereitschaft, als dritte Prüferin bzw. als vierter Prüfer zur Verfügung zu stehen.

Herrn **Prof. Dr. Alfons Drochner**, Herrn **Prof. Dr. Reinhard Meusinger**, Herrn **Dr. Alexander Schießler** und Frau **Christiane Rudolph** danke ich für die ausgesprochen freundliche Unterstützung, die lehrreichen Gespräche und die Messmöglichkeit der Proben an der TU Darmstadt. Insbesondere Herrn Meusinger danke ich für die Unterstützung bei der NMR-Spektren-Interpretation. Herrn **Dr. Andreas Grimm** von der Clariant AG danke ich für die großzügige Möglichkeit zur IR- und GC-Messung. Herrn **Prof. Dr. Christian W. Lehmann** vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim a.d.R. danke ich für die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen. Herrn **Prof. Dr. Adam J. Nolte** danke ich für die Englisch-Tipps als Muttersprachler.

Den Kolleginnen und Kollegen der Frankfurter Institutionen danke ich für die Zurverfügungstellung von Laborressourcen, die Unterstützung bei der Entwicklung der Lichtquellen, und die guten, fachlichen bzw. intellektuell anregenden Gespräche, und den IT-Support, insbesondere Herrn **Stefan Eckhardt**, Herrn **Gerhard Obermann**, Herrn **Frank Dauenhauer**, Herrn **Franz Laut**, Herrn **Andreas Leppen**, Frau **Tanja Klingler**, Herrn **Hartmut Kilb**, Herrn **Claus Berger**, Herrn **Stephan Zörb**, Frau **Prof. Dr. Kirstin Hebenbrock**, Herrn **Prof. Dr. Milos Masalovic**, Herrn **Prof. Dr. Thomas Schäfer**, Herrn **Prof. Dr. Rolf Schauder**, Herrn **Prof. Dr. Werner Schiebler**, Herrn **Prof. Dr. Thomas Steinbrecher**, Herrn **Mario Kumpert**, Frau **Katja Mögling**, Herrn **Mathias Diehl** und Herrn **Manfred Lorenz**.

Den Wuppertaler Kolleginnen und Kollegen danke ich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe, für Eure stete Hilfsbereitschaft, die interessanten Diskussionen und Eure nette Art, insbesondere Frau **Dr. Maria Heffen**, Herrn **Dr. René Krämer**, Herrn **Dr. Nico Meuter**, Frau **Ingrid Reisewitz-Swertz** und Herrn **Dr. Sebastian Spinnen**.

Schließlich bedanke ich mich bei meiner lieben Schwester **Meike**, meinen Eltern **Ingrid** und **Axel**, meinem Schwager **Björn** und meinen langjährigen Freundinnen und Freunden **Alexander**, **Antje**, **Carsten**, **Christoph**, **Dirk**, **Frank K.**, **Frank T.**, **Kai**, **Lutz**, **Mario**, **Sandra**, **Stefan** und **Sven** für Eure Freundschaft, aber auch insbesondere für Eure Geduld und Akzeptanz des weitgehenden Verzichts auf meine Person während der Jahre der Dissertation und für Euer Verständnis.

---

# Abstract

The present work comprises scientific aspects of organic photochemistry and didactical aspects of chemical education.

Scientific aspects of organic photochemistry: The photochemical formation of 1,2-dibenzoylthane from butyrophenone in acetonitrile and other overlapping questions were investigated.

- I.) The minor components (by-products) of the photochemical conversion of butyrophenone in acetonitrile, which are formed from intermolecular reaction steps, were isolated and characterized. They can be classified as oxidized and reduced forms of the “ketone-basic-fragment”. 1,2-dibenzoylthane and 2-phenacylacetonitrile (oxidized forms) and pinacols (reduced forms) of acetophenone, of butyrophenone, and of 1,2-dibenzoylthane in various combinations.
- II.) The mechanism of the formation of the main by-products in the butyrophenone system, 1,2-dibenzoylthane and the pinacol compounds, has been studied *inter alia* by experiments to observe the concentration of the stable compounds as a function of time, by the incorporation or absence of isotopically labelled exogenous ketones, by synthesis and photochemical conversion of ethyl-substituted 1,2-dibenzoylthanes, by distinguishing from the overlapping acetophenone system, by investigation of the gas phase, by experiments on eventually formed intermolecular coupling species at the phenyl moiety, and by experiments on catalytic influences of several known components of the butyrophenone system.

The conclusion of these experiments is that the acetophenone-enol intermediate, formed *in situ* via the Norrish type II process, is present in the system and acts as an H-atom-transfer (HAT) donor. This gives rise to intermolecular HAT steps in addition to the literature-known intramolecular reaction modes of butyrophenone (Norrish type II reaction<sup>[1-11]</sup>, Yang cyclization<sup>[1,8,12-15]</sup>, and 1-tetralone formation<sup>[2,12]</sup>). Phenacyl- and ketyl radicals are formed by H-atom-transfer from acetophenone-enol to excited keto forms. They subsequently form 1,2-dibenzoylthane and pinacols by addition to acetophenone-enol and by recombination. Regarding the main path of the formation of the photoredox products, other HAT-sources can *de facto* be excluded. Thus, this work confirms the proposal by Barltrop and Coyle<sup>[1,16]</sup> that corresponds to the main formation pathway mentioned above. The hypothesis by Tausch and Balzer, via  $\alpha$ -C-H abstraction from ground state keto-forms<sup>[17,18]</sup>, presumably relates to a minor pathway. Other potential paths of formation were excluded. (The previous authors mentioned the photochemical formation of 1,2-dibenzoylthane from butyrophenone but no further investigations.) Comparing the amount of 1,2-dibenzoylthane formed in the butyrophenone system and in the acetophenone system, the former (permitted by the occurrence of acetophenone enol) is approximately 10 times greater. Incorporation experiments of isotopically labelled exogenous keto species show that a different formation mechanism exists in the acetophenone system, which would be consistent with the Tausch-Balzer hypothesis.

- 
- III.) Reaction parameters were qualitatively investigated to identify the reaction conditions under which the intermolecular reactions occur in the butyrophenone system and become more important. Specifically, these conditions include butyrophenone concentration greater than 0.005 M, the longest possible period of conversion, temperature below 40°C, intermediate-to-high light intensities, and a non-polar and anhydrous solvent).
- IV.) Regarding the question of the generalizability of the findings, it was found during the phototransformation of analogous aromatic ketones, and (possibly) also with the aliphatic 2-pentanone, that 1,2-dibenzoylthane formation or acetylacetone formation occurs to a higher extent as in the acetophenone system or acetone system.
- V.) Against the background described above, it is proposed to complete the unimolecular photoreactions of ketone molecules with  $\gamma$ -C-H bonds (Norrish type II reaction and Yang cyclization), which are classically mentioned in photochemistry textbooks<sup>[8,17,19-21]</sup>, by the bimolecular "photoredox coupling".
- VI.) Photoreactivity of 1,2-dibenzoylthane: It has also been found that 1,2-dibenzoylthane in acetonitrile without a reaction partner is photochemically minimally (if at all) converted. In the presence of 2-propanol or vinyl acetate, conversion occurs and photoproducts are formed via photoreduction<sup>[8,19,21-25]</sup> or *ortho*-[2+2]-cycloaddition<sup>[26,27]</sup>, as expected from the literature. In these processes and during the photoconversion of butyrophenone, based on the data obtained, several components were isolated and characterized that have not yet been described in the literature<sup>[28]</sup>. These include:
- 2,3-dihydroxy-2,3-diphenylhexane ("mixed" acetophenone-butyrophenone-pinacol):  
(2*R*,3*S*)/(2*S*,3*R*)- and (2*R*,3*R*)/(2*S*,3*S*)-form accordingly
  - 3-methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptane:  
(1*S*,3*R*,4*S*)/(1*R*,3*S*,4*R*)- and (1*S*,3*S*,4*S*)/(1*R*,3*R*,4*R*)-form accordingly
  - 1,4-diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexane
  - *para*-(2-propanol-2-yl)-1,2-dibenzoylthane
  - 1-(4-oxo-4-phenylbutanoyl)bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetate:  
(1*R*,3*R*,6*S*)/(1*S*,3*S*,6*R*)-form accordingly
- VII.) Synthesis and phototransformation of 2-(2-phenyloxiran-2-yl)-butyrophenone:  
2-(2-phenyloxiran-2-yl)-butyrophenone, which is not yet described in the literature, was (serendipitously) isolated during efforts to synthesize ethylated 1,2-dibenzoylthanes, characterized, and subsequently also photochemically converted. One photoproduct was identified as (*E*)-6-hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-one, which had not been reported in the literature<sup>[28]</sup> before.

---

Didactical aspects of chemical education: A concept for making photochemistry principles accessible experimentally in chemical education settings was developed, mainly using photoreactions of ketone molecules as model compounds. The concept consists of three consecutive parts.

- I.) As a basis for the simple and safe integration of photoreactions of organic molecules in the classroom or in university teaching laboratories, low-cost equipment has been developed, tested in teaching settings, and published <sup>[29]</sup>. By using the equipment, basic knowledge about experimental specifics of photochemistry and working techniques, including how to control hazards related to photochemistry, can be learned in a hands-on way <sup>[30–32]</sup>. This includes, for example, exclusion of oxygen and irradiation of the mixtures, as well as shielding of the experimentalist from UV radiation and the prevention of peroxide formation.
- II.) Two series of microscale-experiments (safe and resource-saving) were developed, together with supplementary teaching material <sup>[33]</sup>. The model reactions employed are the photoreduction of benzophenone and the fluorescence quenching of esculin. Based on these reactions, principles and concepts of photochemistry can be accessed in education in schools and universities: Chromophores, absorption spectra and excitation wavelengths, photoreactions by using sunlight, Jablonski diagrams and competition of deactivation pathways, fluorescence, energy transfer (quenching and sensitizing), influence of oxygen, distance dependency of the intensity of irradiation, penetration depth of the radiation depending on the chromophore concentration, influence of stabilizing effects in the molecule on the reaction rate, and the (typical) occurrence of by-products. Also, general basic concepts of chemistry can be developed or strengthened <sup>[34–37]</sup> by using the proposal. In addition, the concept of the mean residence time in a micro-structured flow tube made of borosilicate glass can be explained in a concise way by visualization employing fluorescence quenching.
- III.) The butyrophenone system is suitable for accessing advanced concepts through research-based learning <sup>[35,38–40]</sup> in universities. The intrinsic HAT-donor acetophenone-enol creates a competitive situation of intra- and intermolecular reaction possibilities. Thus, the system is a suitable example for the treatment of advanced topics such as HAT-reactions, side reactions, secondary photochemistry, and involvement of intermediates in photoreactions as well as unexpected reactions. Parts of the scientific investigation pursued in this work can be reproduced in teaching laboratories of institutions providing the necessary equipment. On the one hand, a teaching sequence can consist of alternating theory and hands-on laboratory sequences. Starting from the micro-scale conversion of butyrophenone, the appearance of a product band observed by thin-layer chromatography (TLC), which cannot be explained either by Norrish type II reaction or Yang cyclization, the students can isolate and characterize 1,2-dibenzoylthane using a preparative approach. The competition of deactivation pathways, adapted to the level of the learning group, can accordingly be part of the teaching content and learning outcomes. In addition, a teaching sequence is proposed that consists of the synthesis and isolation of isotopically labelled ketones and their use in photochemical incorporation experiments interpreted by mass spectroscopy. The model reaction can also in a simplified way be adapted for teaching high performance learning groups preparing for the A-levels. The focus on the Norrish type II reaction and Yang cyclization is suggested.

# Inhalt

<b>Inhalt .....</b>	<b>1</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>5</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>8</b>
<b>2 Theoretischer Teil .....</b>	<b>10</b>
2.1 Übersicht zur Photochemie der Ketone .....	10
2.1.1 Photoreduktion am Beispiel der Photopinakolisierung.....	12
2.1.2 Norrish-Typ-I-Reaktion - alpha-Spaltung .....	13
2.1.3 Norrish-Typ-II-Reaktion und Yang-Cyclisierung (Norrish-Yang-Reaktion) .....	14
2.1.4 Paternó-Büchi-Reaktion mit Oxetanbildung.....	15
2.1.5 Photoenolisierung von <i>ortho</i> -Alkyl-substituierten Phenylketonen.....	16
2.1.6 Energie-Transfer .....	17
2.1.7 Photoinduzierter Elektron-Transfer.....	18
2.2 1,2-Dibenzoylethan als unerwartetes Nebenprodukt der photochemischen Umsetzung von Butyrophenon.....	19
2.2.1 Photochemie von Butyrophenon .....	19
2.2.2 Photochemische Bildung von 1,2-Dibenzoylethan aus Butyrophenon .....	20
2.2.3 Photochemie von Acetophenon .....	21
2.2.4 Photoreaktionen von Aceton in flüssiger Phase.....	22
2.2.5 Denkbare Reaktionsmöglichkeiten im Butyrophenon-System.....	24
2.2.6 Reaktionsverlauf bei Enolisierung von Acetophenon durch alkoholische Katalyse.....	30
2.2.7 Denkbarer Kupplungsweg via <i>Light Absorbing Transients</i> .....	33
2.2.8 Denkbare Kupplungswege via photoinduzierte Elektronentransfer-Schritte ...	36
<b>3 Ergebnis-Teil .....</b>	<b>40</b>
3.1 Komponenten des Butyrophenon-Systems - Isolation, Charakterisierung, Bilanzierung und Bildungsvorschläge.....	40
3.1.1 Erarbeitung eines analytischen Trennsystems .....	42
3.1.2 Erarbeitung eines präparativen Trennsystems.....	43
3.1.3 2-Phenacylacetonitril (Fraktion P1) .....	44
3.1.4 Pinakol-Komponenten (Fraktionen P4-P9).....	46
3.1.5 1,2-Dibenzoylethan (Fraktion P5).....	46
3.1.6 Komponenten in den Fraktionen P10 und P11 .....	47
3.1.7 Massen- bzw. H-Atom-Bilanz der Komponenten .....	49

---

3.1.8	Untersuchung der Gasphase der Reaktionsmischung .....	50
3.2	Zeitlicher Verlauf der Komponentensignale .....	51
3.2.1	Untersuchung zum Vorliegen einer zeitlich verzögerten 1,2-Dibenzoyl- ethan-Bildung .....	57
3.3	Variation der Reaktionsparameter der photochemischen Umsetzung des Butyrophenon- Systems .....	59
3.3.1	Variation der Edukt-Konzentration .....	60
3.3.2	Tabellarische Aufstellung der Parameter-Variationsexperimente und Clusteranalyse .....	61
3.3.3	Temperaturabhängigkeit .....	63
3.3.4	Untersuchungen zum Wassergehalt des Lösemittels .....	64
3.3.5	Strahlungsintensitäts-Abhängigkeit der 1,2-Dibenzoyl-ethan-Bildung .....	65
3.3.6	Wellenlängenabhängigkeit der 1,2-Dibenzoyl-ethan-Bildung .....	67
3.3.7	Umsetzung von Butyrophenon in wasserfreiem Benzol .....	68
3.3.8	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Variation der Reaktionsparameter der photochemischen Umsetzung des Butyrophenon-Systems .....	70
3.4	Untersuchungen zu den Bildungswegen von 1,2-Dibenzoyl-ethanen und der Pinakole....	71
3.4.1	Untersuchung des reinen Acetophenon-Systems .....	71
3.4.2	Untersuchung des reinen Propiophenon-Systems .....	75
3.4.3	Untersuchungen zur Produktbildung in einem gemischten Butyrophenon- Propiophenon-System .....	77
3.4.4	Untersuchung der Bildung von 1,2-Dibenzoyl-ethan aus 3,4-Dibenzoylhexan und 1,2-Dibenzoylbutan .....	80
3.4.5	Einbau-Experimente isotoopenmarkierter exogener Grundkörper in gebildetes 1,2-Dibenzoyl-ethan bzw. in gebildete Pinakole .....	85
3.4.6	Experimente zur LAT-Hypothese .....	91
3.4.7	Kreuzexperimente mit bekannten Komponenten des Butyrophenon-Systems und mit 1-Naphthol .....	93
3.5	Experimente mit aromatischen und aliphatischen Butyrophenon-Analoga .....	96
3.5.1	Aromatische Butyrophenon-Analoga .....	96
3.5.2	Aliphatische Butyrophenon-Analoga .....	97
3.6	Experimente zur Photoreaktivität von 1,2-Dibenzoyl-ethan .....	98
3.6.1	Bestrahlung von 1,2-Dibenzoyl-ethan alleine ohne Reaktionspartner .....	98
3.6.2	Bestrahlung von 1,2-Dibenzoyl-ethan in Anwesenheit von 2-Propanol .....	99
3.6.3	Bestrahlung von 1,2-Dibenzoyl-ethan in Anwesenheit von Vinylacetat .....	102
3.7	Synthese und Photoumsetzung von 2-(2-Phenylloxiran-2-yl)-butyrophenon .....	104

---

<b>4 Diskussion .....</b>	<b>106</b>
4.1 Bildungsmechanismus der Photoredox-Kupplungsprodukte.....	106
4.1.1 Ableitung des mechanistischen Bildungswegs aus den Ergebnissen .....	106
4.1.2 Wahrscheinlichkeitsbetrachtung zu PET-Wegen.....	112
4.1.3 Denkbare intermolekulare Schritte der Butyrophenon-1,4-Biradikale und von Folgespezies.....	114
4.1.4 Abwesenheit von Oxetanen, Hydrolen und von gemischten Rekombinationsprodukten.....	115
4.1.5 Weitere zum vorgeschlagenen mechanistischen Ablauf kongruente Aspekte	116
4.2 Untersuchung analoger Moleküle .....	121
4.3 Experimente zur Photoumsetzung von 1,2-Dibenzoylathan.....	121
4.4 Gesamtfazit zur Bildung von 1,2-Dibenzoylathan .....	122
<b>5 Didaktischer Teil .....</b>	<b>124</b>
5.1 Entwicklung eines Lehrkonzepts zur Erschließung von Prinzipien der Photochemie am Beispiel der Photochemie von Ketonen .....	124
5.2 Teil 1 - Kostengünstiges Equipment als Basis der Integration von Photoreaktionen in die Lehre.....	126
5.3 Teil 2 - Photoreduktion bzw. Photopinakolisierung von Benzophenon und Fluoreszenzlöschung von Aesculin - Modellreaktionen zur Vermittlung zentraler Prinzipien der Photochemie.....	131
5.4 Teil 3 - Butyrophenon als Modellverbindung für durch Forschendes Lernen erschließbare weiterführende Konzepte der Photochemie - Radikalreaktionstypen und intra- vs. intermolekulare Konkurrenz .....	136
5.4.1 Didaktisch reduzierter Reaktionsmechanismus für den Einsatz an Hochschulen .....	137
5.4.2 Experimente zur Photoumsetzung von Butyrophenon .....	139
5.4.3 Überlegungen zur didaktischen Reduktion und zur Konzeption für die Hochschullehre.....	154
5.4.4 Didaktisch reduzierter Reaktionsmechanismus für den Einsatz in Gymnasien	162
<b>6 Zusammenfassung .....</b>	<b>165</b>
<b>7 Ausblick.....</b>	<b>168</b>
<b>8 Experimenteller Teil .....</b>	<b>169</b>
8.1 Analytik.....	169
8.2 Materialien .....	170
8.2.1 Geräte .....	170
8.2.2 Chemikalien und Labormaterialien .....	172
8.3 Methoden und Arbeitstechniken .....	174

8.3.1	Allgemeine Arbeitstechnik - Bestrahlung von präparativen Ansätzen .....	174
8.3.2	Allgemeine Arbeitstechnik - Bestrahlung von Mikromaßstabsansätzen .....	175
8.3.3	Bestrahlung und Probenvorbereitung von 2-Pentanon oder Aceton.....	175
8.3.4	Analytisches HPLC-Trennsystem „für das 2-Pentanon-System“ .....	176
8.3.5	Analytisches HPLC-Trennsystem „für das Butyrophenon-System“ .....	176
8.3.6	„Anfängliches Butyrophenon-Trennsystem 1“ .....	177
8.3.7	„Anfängliches Butyrophenon-Trennsystem 2“ .....	177
8.3.8	Allgemein Arbeitstechnik - Aufstock-Methodik.....	177
8.4	Präparative photochemische Umsetzungen.....	177
8.4.1	Bestrahlung von Butyrophenon in Acetonitril („Butyrophenon-System“) .....	177
8.4.1.1	2-Phenacylacetonitril (Fraktion P1) .....	180
8.4.1.2	Acetophenon-Pinakol (Fraktionen P4 und P5).....	183
8.4.1.3	1,2-Dibenzoylathan (Fraktion P5) .....	186
8.4.1.4	Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol („gemischtes Pinakol“, Fraktionen P6 und P7).....	189
8.4.1.5	Butyrophenon-Pinakol (Fraktionen P8 und P9) .....	192
8.4.1.6	3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan .....	195
8.4.2	Photochemische Umsetzung von 1,2-Dibenzoylathan mit 2-Propanol .....	200
8.4.2.1	1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan (Fraktion F3c) .....	201
8.4.2.2	<i>para</i> -(2-Propanol-2-yl)-1,2-dibenzoylathan (Fraktion F3d) .....	203
8.4.2.3	1-(4-(1-Hydroxy-4-oxo-1,4-diphenylbutyl)phenyl)-4-phenylbutan-1,4-dion und 2,3-Dihydronaphthalin-1,4-dion (beide möglicherweise, Fraktion F5) .....	206
8.4.2.4	3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktionen F6a, F7, F10 und F11) und 3,3-Dimethyl-1,4-diphenyl-2,7- dioxabicyclo[2.2.1]heptan (möglicherw., Fraktionen F6a, F7 und F10) .....	208
8.4.2.5	3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktion F8).....	212
8.4.2.6	1,2-bis(1,3,4-Triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan-3-yl)ethan (möglicherw., Fraktion F12).....	212
8.4.3	Photochemische Umsetzung von 1,2-Dibenzoylathan mit Vinylacetat.....	213
8.4.3.1	(1 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,6 <i>S</i> )- bzw. (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,6 <i>R</i> )-1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)bicyclo[4.2.0]octa- 4,7-dien-3-yl-acetat (Fraktion F2a) .....	214
8.4.4	Photochemische Umsetzung von 2-(2-Phenylloxiran-2-yl)-butyrophenon .....	217
8.4.4.1	( <i>E</i> )-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on (Fraktion Ep3) .....	218
8.5	Präparative thermische Synthesen.....	220
8.5.1	Darstellung von 3,4-Dibenzoylhexan und 1,2-Dibenzoylbutan .....	220

8.5.2 Darstellung von 2-( <sup>13</sup> C)-Acetophenon, 1-(Phenyl-D <sub>5</sub> )-Acetophenon und 1-(Phenyl-D <sub>5</sub> )-Propiophenon .....	224
8.5.3 Darstellung von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon .....	228
<b>9 Verzeichnisse .....</b>	<b>232</b>
9.1 Abbildungsverzeichnis .....	232
9.2 Diagrammverzeichnis .....	236
9.3 Schemataverzeichnis .....	236
9.4 Tabellenverzeichnis .....	238
<b>10 Anhang .....</b>	<b>240</b>
10.1 Literaturinformationen zur Frage nach HAT-, PET-, PCET- und CT-Schritten bzw. zur Frage nach <sup>3</sup> nπ*- und <sup>3</sup> ππ*-Zuständen .....	240
10.2 PET-Abschätzung zur Eingrenzung plausibler PET-Schritte .....	243
10.3 Literaturinformationen zu kinetischen Daten und vorgenommene Abschätzungen zu betrachteten Schritten im Butyrophenon-System .....	247
10.4 Daten in tabellarischer Form .....	251
<b>11 Referenzen .....</b>	<b>260</b>

## Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen<sup>1</sup>

APCI	<i>Atmosphärische Druckchemische Ionisation</i>
AU	<i>Arbitrary Units</i> , im Rahmen dieser Arbeit gilt (gerätebezogen) 1 AU = 1 mV s.
au	<i>Atomic Units</i>
AZ	angeregter Zustand
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
CIDNP	<i>Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization</i>
CT	<i>Charge-Transfer</i>
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
E <sub>(D+/D)</sub> bzw. E <sub>ox</sub>	Elektrochemisches Potential des Donators
E <sub>(A/A-)</sub> bzw. E <sub>red</sub>	Elektrochemisches Potential des Akzeptors
EA	Elektronenaffinität

<sup>1</sup> Manche Abkürzungen, die nur einmal bzw. nur im Zusammenhang mit einer Literaturinformation kurz genannt sind, sind hier nicht aufgeführt. Es wird an der entsprechenden Stelle auf die jew. Literatur verwiesen. Beispiele: Photo-NOCAS-Reaktion (vgl. S.45), CPET (vgl. S.242) und PCCT (vgl. S.242).

Typischerweise verwendete Einheiten und Formelzeichen (Symbole), beispielsweise h (Stunden), min (Minuten), s (Sekunden), k (kinet. rate constant), eV (Elektronenvolt), mol (Mol), L (Liter), M (Konzentrationsangabe „molar“), ε (Extinktionskoeffizient) etc., werden als bekannt unterstellt und sind nicht im Abkürzungsverzeichnis aufgeführt. Dies gilt auch für in der Photochemie übliche, die Anregungssituation beschreibende Notationen, bspw. S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, T<sub>1</sub>, <sup>3</sup>nπ\*, <sup>3</sup>ππ\*, n, p, s, n<sub>p</sub> etc..

---

$E_{\text{Coulomb}}$	Coulomb-Energie
EDG	<i>Electron Donating Group</i>
$E^{\text{hv}}$ bzw. $E_{\text{Anregung}}$	Energie des photochemisch angeregten Zustands
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ELSD	<i>Evaporative Light Scattering Detector</i>
EN	Elektronegativität
EnT	Energietransfer
$E_{\text{S}}$	Energie des tiefsten Singulett-Zustands
ESI	<i>Electron Spray Ionization</i>
ESR	Elektronenspinresonanz
ET	<i>Electron Transfer</i> (nicht Energietransfer)
$E_{\text{T}}$	Energie des tiefsten Triplett-Zustands
EWG	<i>Electron Withdrawing Group</i>
FRIP	<i>Free Radical Ion Pair</i>
GG	Gleichgewicht
GZ	Grundzustand
HAT	<i>Hydrogen Atom Transfer</i>
HI	<i>high intensity</i>
HI-Bed.	<i>high intensity</i> -Bedingungen
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HPLC	<i>High Pressure Liquid Chromatography</i>
HR	<i>High Resolution</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
IE	Ionisierungsenergie
IR	Infrarot-Spektroskopie
IS	Interner Standard
ISC	<i>Inter System Crossing</i>
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MS	Massenspektrometrie
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NOE	<i>Nuclear Overhauser Effect</i>
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
NP-HPLC	<i>Normal Phase-HPLC</i>
PCET	<i>Proton Coupled Electron Transfer</i>
PET	<i>Photoinduced Electron Transfer</i>
pKaH	pKa-Wert der protonierten Form bei Bezugnahme zur nicht-protonierten Form <sup>[41]</sup>
RP-HPLC	<i>Reversed Phase-HPLC</i>
RT	Retentionszeit
SCE	<i>Standart Calomel Electrode</i>
SDBS	<i>Spectral Database for Organic Compounds</i>
SET	<i>Single Electron Transfer</i>
SOMO	<i>Single Occupied Molecular Orbital</i>
SSIP	<i>Solvent Separated Ion Pair</i>
SuS	Schülerinnen und Schüler
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i>
UV	Ultraviolett (Licht)
VIS	<i>Visible</i> (sichtbares Licht)

Abkürzungen für Verbindungen und Intermediate<sup>2</sup>

ACN	Acetonitril
ACP	Acetophenon
ACP-BTP-P	gemischtes Pinakol aus ACP- und BTP-Grundkörpern
ACP-P	ACP-Pinakol
BP	Benzophenon
BR	Biradikal
BTP	Butyrophenon
BTP-P	Butyrophenon-Pinakol
Cy	Cyclohexan
DBZB	Dibenzoylbutan
DBZE	Dibenzoylethan
DBZH	Dibenzoylhexan
DEE	Diethylether
DMF	Dimethylformamid
EE	Ethylacetat
KR	Ketylradikal
LAT	<i>Light Absorbing Transient</i>
LDA	Lithiumdiisopropylamid
MEK	Methylethylketon
PAR	Phenacylradikal
PhCy	1-Phenylcyclobutanol
PRP	Propiophenon
Rad	Radikal
Tet oder 1-Tet	1-Tetralon
THF	Tetrahydrofuran
Yang-P oder Yang-Prod	1-Phenylcyclobutanol

---

<sup>2</sup> Anmerkung: Zum Zweck der konsistenten Schreibweise mit Bezeichnungen von chemischen Verbindungen und der (überwiegend englischsprachigen) Literatur werden in dieser Arbeit die Schreibweisen „Cyclus“, „Cyclisierung“, „bicyclo“, etc. anstelle der Schreibweisen „Zyklus“, „Zyklisierung“, „bizylo“, etc. verwendet. Dasselbe trifft für die Verwendung der Schreibweise „Nucleophil“ (Substantiv), „nucleophil“ (Adjektiv), etc. anstelle von „Nukleophil“, „nukleophil“, etc. zu. Kursiv werden Wörter gezeigt, wenn sie im jeweiligen Kontext einer anderen Sprache entstammen. Deshalb ist bspw. der *Abstract* nicht in kursiver Schrift geschrieben. Im experimentellen Teil werden technische Bezeichnungen und Ähnliches, begründet durch das heute übliche „Verschwimmen“ der englischen mit der deutschen Sprache in diesem Kontext, ebenfalls nicht kursiv geschrieben.

Lange Bezeichnungen für chemische Verbindungen werden in dieser Arbeit meist in einer Mischform aus Abkürzungen und ausgeschriebenem Stammwort abgekürzt, bspw. „ACP-BTP-Pinakol“ für Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol.

In der organischen Chemie allgemein übliche Abkürzungen für Verbindungen (bspw. H<sub>2</sub>O, MeOH, EtOH, PbO<sub>2</sub>, DCCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>OD etc.), Stereodeskriptoren (bspw. *Z*- und *E*-) oder Reaktionstypen (bspw. S<sub>N</sub>1-Reaktion) sind nicht im Abkürzungsverzeichnis aufgeführt.

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Photochemie stellt eine aktuelle Facette der Chemie dar und erlebte in den letzten Jahren eine Renaissance<sup>[42]</sup> im Zusammenhang mit erneuerbaren und sauberen Energiequellen bzw. mit nachhaltigen Synthesen und Prozessen mit Solarlicht<sup>[24,43]</sup>. Aufgrund sowohl ihrer Relevanz in Natur, Alltag, Industrie und Bildung<sup>[17,19,37,44,45]</sup> als auch wegen ihres interdisziplinären Charakters<sup>[17,19]</sup> erscheint es daher lohnend und sinnvoll, sie in den Chemieunterricht an Schulen<sup>[37,44–46]</sup> bzw. in die naturwissenschaftlich-technischen Studiengänge an Hochschulen<sup>[19,47–49]</sup> zu integrieren. Photoreaktionen basieren jedoch auf teilweise anderen Konzepten als jene der so genannten thermischen „Dunkelreaktionen“<sup>[17,50]</sup>.

Die Photoreaktionsweisen der Stoffklasse der Ketone sind gut untersucht und umfassen die typischen Photoreaktionen organischer Moleküle<sup>[8,18,24]</sup>. Aufgrund des  $n\pi^*$ -Übergangs absorbieren einfache aromatische Keto-Verbindungen bereits im UVA-Bereich<sup>[19]</sup>. Aus beiden Gründen bieten sie sich als Modellsubstanzen zur Erschließung des Themas Photochemie im Chemieunterricht an Schulen und in der laborpraktischen Lehre in Hochschulpraktika an<sup>[18]</sup>.

Die fachdidaktische Zielsetzung dieser Arbeit besteht darin, das Repertoire der Lehrexperimente und Lehrmaterialien zur Erschließung photochemischer Inhalte primär für den Einsatz an Hochschulen und teilweise bzw. überlappend damit auch an Schulen zu erweitern, und neue und aktuelle Lehrexperimente im Mikromaßstab und im präparativen Maßstab zu erarbeiten. Grundprinzipien, typische Aspekte, einige fortgeschrittene Konzepte und laborpraktische Spezifika der Photochemie sollen in einem experimentellen Gesamtkonzept an Beispielen der Photochemie der Ketone erschlossen werden können.

Das Ziel bzw. die Hauptfragestellung des fachwissenschaftlichen Teils dieser Arbeit ist die Untersuchung der in älteren Arbeiten beobachteten photochemischen Bildung von 1,2-Dibenzoylethan aus Butyrophenon<sup>[1,17,18]</sup>. Im Zusammenhang damit sollte auch fachwissenschaftlichen Fragen nachgegangen werden, die sich aus der photochemischen Umsetzung von 1,2-Dibenzoylethan selbst bzw. aus den Experimenten und Synthesen zur mechanistischen Bildung von 1,2-Dibenzoylethan aus Butyrophenon ergaben.

Die Arbeit ist aufgrund des Doppelcharakters aus Fachwissenschaft und Fachdidaktik folgendermaßen aufgebaut:

- Der **theoretische Teil** beinhaltet diesen Doppelcharakter: Zunächst werden die wichtigsten Photoreaktionsweisen der Stoffklasse der Ketone kurz behandelt, gezeigt in einer zur Nutzung in der Lehre geeigneten Präsentationsform. Anschließend werden die fachwissenschaftlichen Grundlagen bzw. Informationen zur hier zentralen Frage der Nebenproduktbildung im Butyrophenon-System thematisiert.
- Im fachwissenschaftlichen **Ergebnisteil** werden die Ergebnisse der Untersuchung des Butyrophenon-Systems und die Resultate weiterer, damit überlappenden fachwissenschaftlichen Fragen bzw. Produktcharakterisierungen genannt.
- Die fachwissenschaftliche **Diskussion** schließt hier an und leitet das Fazit der fachwissenschaftlichen Untersuchungen mit Fokus auf die Hauptfragestellung ab.<sup>3</sup>
- Der **didaktische Teil** thematisiert das erarbeitete Lehrkonzept bzw. die fachdidaktischen Ergebnisse dieser Arbeit. Das Lehrkonzept gliedert sich in drei aufeinander aufbauende Teile („photochemische Triade“), wobei die beiden erstgenannten und bereits publizierten Teile aufgrund des Umfangs dieser Arbeit kurz und zusammenfassend geschildert werden.
  - 1.) Die Entwicklung von *low-cost-Equipment* als Basis der Integration des Themas Photochemie in den Schulunterricht und in die Hochschullehre.
  - 2.) Die Entwicklung von Unterrichtseinheiten bzw. -konzeptionen zur experimentellen Erschließung von Grundprinzipien der Photochemie in Schulunterricht und Hochschullehre anhand von Modellreaktionen: Photoreduktion von Benzophenon durch 2-Propanol (Photopinakolisierung) und Fluoreszenzlöschung von Aesculin.
  - 3.) Die didaktische Verwertung des im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen fachwissenschaftlichen Verständnisses des Butyrophenon-Systems in einer primär für Hochschulpraktika entwickelten Unterrichtseinheit (Ansatz des Forschenden Lernens, Nachvollzug von Arbeitstechniken und Experimenten)<sup>4</sup>.
- **Zusammenfassung und Ausblick**
- Im **experimentellen Teil** sind die experimentellen Daten und Arbeitsprotokolle der fachwissenschaftlichen Aspekte dieser Arbeit aufgeführt.

---

<sup>3</sup> Vorgeschlagene Produktbildungswege, die die Hauptfragestellung nicht direkt betreffen, werden im Ergebnisteil an jeweils passender Stelle thematisiert.

<sup>4</sup> Der didaktische Teil ist intentionsgemäß als ein größtenteils für sich selbst stehender, separater Teil konzipiert, so dass das Lesen der gesamten Arbeit nicht unbedingt nötig ist, um die entwickelten Lehr-Lern-Materialien bzw. deren Hintergründe im Unterricht und der Hochschullehre zu nutzen. Auch die Präsentationsform orientiert sich teilweise an der Erleichterung des direkten Einsatzes im Unterricht bzw. in Praktika, und fachdidaktischen Experimentalprotokolle sind hier integriert. Aufgrund dessen wurden Doppelungen mit den fachwissenschaftlichen Kapiteln dieser Arbeit in Kauf genommen, und der didaktische Teil unterscheidet sich auch stilistisch.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Übersicht zur Photochemie der Ketone

Die Intention des einleitenden Kapitels 2.1 ist es, v.a. Lehrerinnen und Lehrern und Studierenden des Lehramts, aber auch Studierenden und Berufstätigen naturwissenschaftlicher und technischer Fachdisziplinen eine Möglichkeit anzubieten, sich rasch und pragmatisch über die wichtigsten Photoreaktionsweisen einfacher Ketone zu informieren. Dazu wurde Grundlagenwissen ausgewählt und in komprimierter Form dargestellt. Es sind nur die wichtigsten Grundreaktionstypen gezeigt<sup>5</sup>. Sie können als einfacher Einstieg in das Feld der organischen Photochemie am Beispiel der Ketone genutzt und aus Lehrbüchern ergänzt werden (bspw.<sup>[8,17,19–21]</sup>).

In Abbildung 1 sind prinzipielle elektronische Anregungsmöglichkeiten organischer Moleküle gezeigt, die ebenfalls in der UV-VIS-Spektroskopie relevant sind<sup>[51]</sup>. Durch Lichtabsorption elektronisch angeregte Zustände weisen andere Eigenschaften auf und können deshalb als „Elektronenisomere“ aufgefasst werden<sup>[18]</sup>. Durch Umverteilung der Elektronendichte durch die Anregung ist die Elektronendichte am Sauerstoffatom verringert (elektrophiles O-Radikal) und stattdessen die Elektronendichte am Kohlenstoffatom erhöht (nucleophiles C-Radikal)<sup>[8,18]</sup> (nicht gezeigt). Außerdem unterscheiden sich  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Zustände hinsichtlich ihrer Geometrie (Bindungslängen, -winkel, Hybridisierung, Dipolmomente)<sup>[18]</sup> (nicht gezeigt). Konjugation zu weiteren Gruppen verschiebt den Absorptionsbereich zu längeren Wellenlängen bzw. geringeren Energien (Abbildung 1A)<sup>[21]</sup>. Bei Carbonylgruppen sind  $n_p\pi^*$ - und  $\pi\pi^*$ -Übergänge relevant (Abbildung 1B,C)<sup>[8,18,21]</sup>, wobei sich beide nicht-bindende Orbitale (symmetrie-angepasste freie Elektronenpaare des O-Atoms) hinsichtlich ihrer Hybridisierung und Energie unterscheiden<sup>[19]</sup>. Dabei liegt das  $n_p$ -Orbital aufgrund des ausschließlichen p-Anteils energetisch höher als das  $n_{sp}$ -Orbital<sup>[19,24]</sup>. (Häufig wird dies in der organisch-chemischen Lehre vereinfacht betrachtet als zwei  $sp^2$ -hybridisierte n-Orbitale<sup>[19]</sup>.)

Schlussfolgernd daraus eignet sich die Verbindungsklasse der Ketone zum einen deshalb für die Lehre, da aromatische oder konjugierte Ketone anregbar sind durch UVA-Strahlung oder teilweise auch durch sichtbares Licht<sup>[21]</sup>, was die experimentelle Einbindung von Photoreaktionen in den Unterricht erleichtert (apparativ, sicherheitsbezogen). Zum anderen eignen sich Ketone als Modellverbindungen zur Erschließung typischer Photoreaktionstypen<sup>[8]</sup>, da ihre Reaktionsweisen viele davon abdecken bzw. intra- und intermolekular umfassen: H-Atom-Transfer (HAT), Fragmentierungen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Spaltungen), [2+2]-Cycloadditionen, Isomerisierungen, Photoenolisierungen, Energie-Transfer und Elektronen-Transfer.<sup>[8,24]</sup><sup>6</sup> Damit verbunden können auch die allgemeinen Reaktionsweisen von Radikalen<sup>[52,53]</sup> erschlossen werden. Die wichtigsten Photoreaktionsweisen der Ketone werden im Sinne des Geschilderten nachfolgend vorgestellt.

<sup>5</sup> In den Schemata auf den folgenden Seiten sind der Einfachheit halber typische Positionen von Resten generell mit „R“ bezeichnet, ohne streng-formal jeweils zwischen verschiedenen Resten  $R^1$ ,  $R^2$ , etc. zu differenzieren. Ebenso sind die Grundmotive der Moleküle nicht mit vielen Substituenten „überfrachtet“, sondern an einfachen Beispielen gezeigt. Auch stereochemische Überlegungen sind meist ausgeklammert. Auf die Unterscheidung verschiedener elektronischer Zustände (Singulett- und Triplett-Zustände,  $n\pi^*$ - und  $\pi\pi^*$ -Anregungstypen) wird in den, die Grundzüge der Reaktionsweisen zeigenden Schemata der Übersichtlichkeit halber wenig bis gar nicht eingegangen, jedoch wird sie im Text aufgegriffen.

<sup>6</sup> Referenzen, die nach einem ganzen Satz hinter dem Punkt genannt sind, beziehen sich auf den ganzen Satz. Referenzen, die unter einen Absatz gestellt sind, beziehen sich auf den ganzen Absatz. Bei Abbildungen, Schemata etc. gilt zwecks Trennung vom Text vergleichbares.

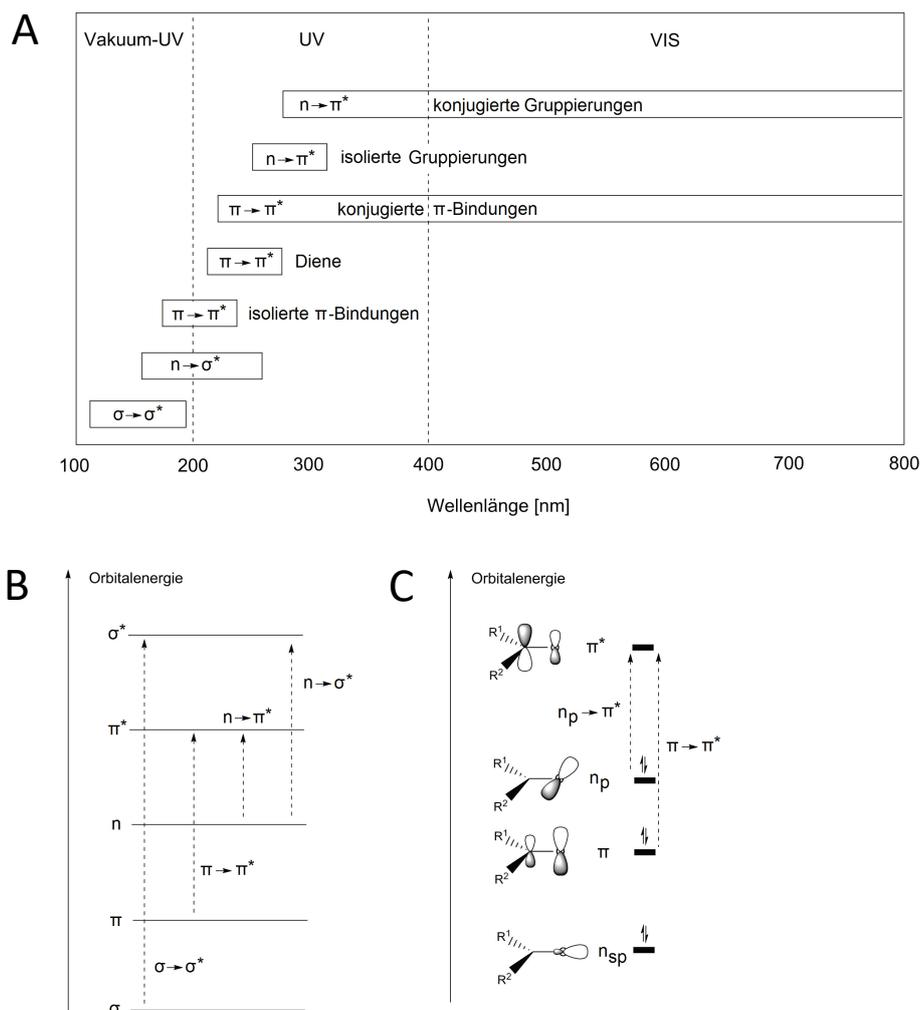


Abbildung 1: Chromophore, Absorptionsbereiche und elektronische Übergänge verschiedener organischer Moleküle.<sup>7</sup>

A: Qualitative Darstellung der Absorptionsbereiche verschiedener Chromophore organischer Moleküle (modifiziert übernommen von<sup>[21]</sup>).

B: Qualitative Darstellung verschiedener elektronischer Anregungsübergänge (modifiziert übernommen von<sup>[51]</sup>).

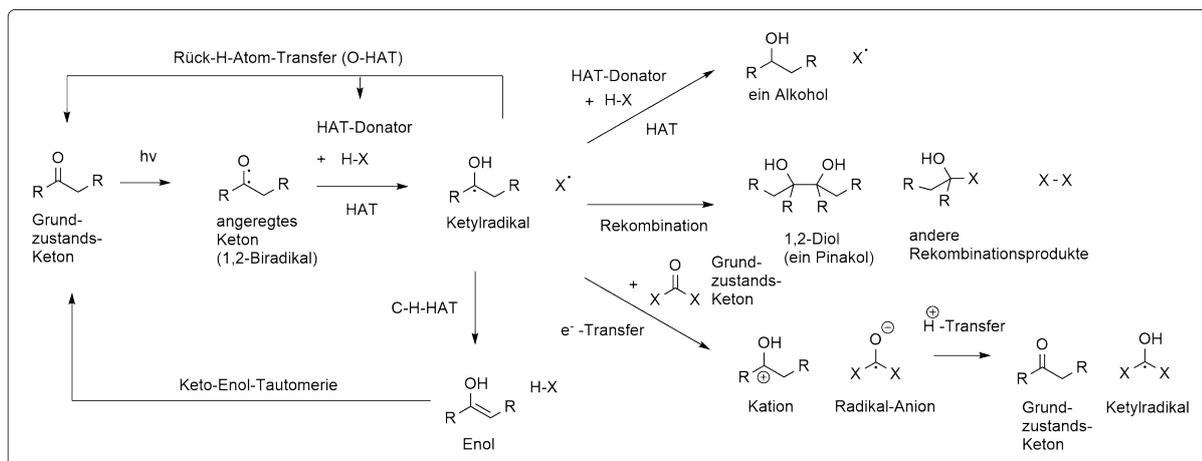
C: Qualitative Darstellung der (lokalisierten) Orbitale der Carbonylgruppe und von  $n_p \pi^*$ - und  $\pi \pi^*$ -Elektronenübergängen (modifiziert übernommen von<sup>[19,24]</sup>).

$n\pi^*$ -Zustände sind aufgrund der O-Radikal-Situation in einem n-Orbital reaktiver als  $\pi\pi^*$ -Zustände, so dass die meisten der im Folgenden genannten Reaktionen durch diese Reaktivität angestoßen werden<sup>[8,19,24]</sup>. Angeregte  $^3n\pi^*$ -Keton-Moleküle<sup>8</sup> können als 1,2-Biradikale betrachtet werden, wobei das O-Radikal die reaktivere radikalische Situation darstellt<sup>[8,24]</sup>. Aromatische Ketone reagieren aufgrund des raschen ISC typischerweise aus ihren Triplett-Zuständen<sup>[8,19,21,24]</sup>. Aufgrund der längeren Lebensdauer von Triplett-Zuständen bleibt bei diesen, anders als bei Singulett-Zuständen, oft Zeit für Konformationsänderungen, womit auch sterische Effekte zusammenhängen und was zu stereochemisch verschiedenen Spezies führen kann<sup>[8,19]</sup>.

<sup>7</sup> Anmerkung: In der Chemie übliche Darstellungsweisen zeigende Schemata, Abbildungen etc. wurden im Rahmen dieser Arbeit u.a. mittels des Programms ChemDraw Pro (V.18.1.0.535, Firma PerkinElmer) erstellt; Grafiken und Tabellen allg. wurden mit dem Microsoft Office Pro Plus 2010- (V.14.0.7248.5000) und teilweise auch mit dem Adobe Acrobat Pro-Programmpaket (V.2020.006.20042), mit Inkscape 1.0 (4035a4fb49, 2020-05-01) und mit Adobe Photoshop CC (2017.1.1 Release) erzeugt bzw. nachbearbeitet.

<sup>8</sup> Anmerkung: Im Rahmen dieser Arbeit werden die Begriffe „Keton-1,2-Biradikale“, „ $T_1$ -Ketone“ und „angeregte Ketone“ zur Bezeichnung des tiefsten angeregten Triplett-Zustands der aromatischen Ketone genutzt. Wenn nichts anderes angegeben ist wird davon ausgegangen, dass dabei eine  $^3n\pi^*$ -Situation vorliegt, was der Auffassung als 1,2-Biradikal<sup>[8,19,21,24]</sup> entspricht.

## 2.1.1 Photoreduktion am Beispiel der Photopinakolisierung



Schema 1: Photoreduktion eines Keton-Moleküls am Beispiel der Photopinakolisierung.  
[8,19,21,24,33,54,55]

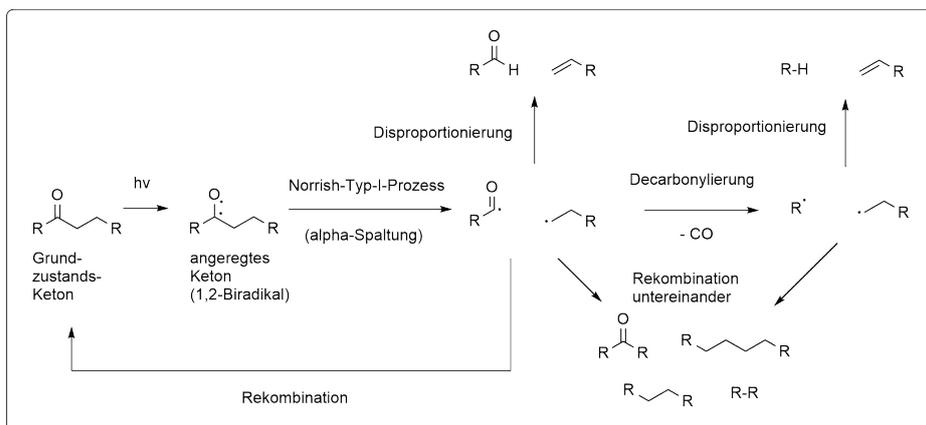
Das Schema ist allgemein formuliert, d.h. ohne exakte Angabe von Singulett-, Triplett,  $\pi\pi^*$ - und  $\pi\pi^*$ -Zuständen und ohne Betrachtung stereochemischer Aspekte.

Bei Anwesenheit von H-Atom-Donatoren kann das Sauerstoff-Radikal des angeregten Keton-Moleküls ein H-Atom via H-Atom-Transfer<sup>[19,24,42]</sup> (HAT) vom Donator abstrahieren und ein Ketylradikal bilden<sup>[8,19,33]</sup>. Die HAT-Donator-Qualität hängt neben weiteren Einflussfaktoren davon ab, wie stabil die dadurch am ehemaligen Donator entstehende radikalische Situation ist<sup>[8,19,33]</sup> (nicht gezeigt). Darauf folgend kann zum einen das eingesetzte Keton wiedergebildet werden, entweder durch Rück-O-HAT<sup>[8,56]</sup>, oder via C-H-Transfer zu einem Akzeptor, wodurch die Enol-Form bzw. nachfolgend durch Tautomerie die Keto-Form entsteht<sup>[8,23,57–59]</sup>. Zum anderen können die gebildeten Radikalspezies untereinander rekombinieren<sup>[8,19,21–24,60]</sup>. Die Kupplung zweier Ketylradikale über die zwei zur OH-Gruppe jeweils  $\alpha$ -ständigen radikalischen Situationen führt dabei zu 1,2-Diolen (auch Pinakole genannt)<sup>[8,19,24,33,61]</sup>. Bei Anwesenheit ausreichender Konzentrationen an HAT-Donatoren können auch die Ketylradikale als erneute HAT-Akzeptoren fungieren, wodurch Alkohole gebildet werden bzw. das initiale Keton zur Alkoholstufe reduziert wird<sup>[19,24]</sup>. Die Ketylradikal-Situation kann auch auf Grundzustands-Ketone übertragen werden<sup>[8,21,25,59,62–67]</sup> (vgl. auch die ausführlichere Erörterung auf S.28), was in Schema 1 dargestellt ist in einer vereinfachten Auffassung<sup>9</sup> als sukzessiver Elektron- und Proton-Transfer<sup>[8,21]</sup>.

Nicht gezeigt: Anstatt eines HAT kann auch ein sukzessiver Elektron- und Proton-Transfer ablaufen, und zwar sowohl bei  $\pi\pi^*$ - als auch  $\pi\pi^*$ -Zuständen<sup>[19]</sup>. Dies ist der Fall bei relativ schlechten HAT-Donatoren, die jedoch gute Elektronen-Donatoren sind<sup>[19]</sup> (bspw. Amine, vgl. Elektron-Transfer, S.17). Photoreduktionen können auch intramolekular ablaufen<sup>[8]</sup> (vgl. Norrish-Typ-II-Prozess, S.14).

<sup>9</sup> Diese vereinfachte Auffassung wird auch im didaktischen Teil dieser Arbeit im Rahmen der didaktischen Reduktion beibehalten.

## 2.1.2 Norrish-Typ-I-Reaktion - alpha-Spaltung



Schema 2: Norrish-Typ-I-Reaktion bzw. alpha-Spaltung.

[8,17,19,24,50,68-72]

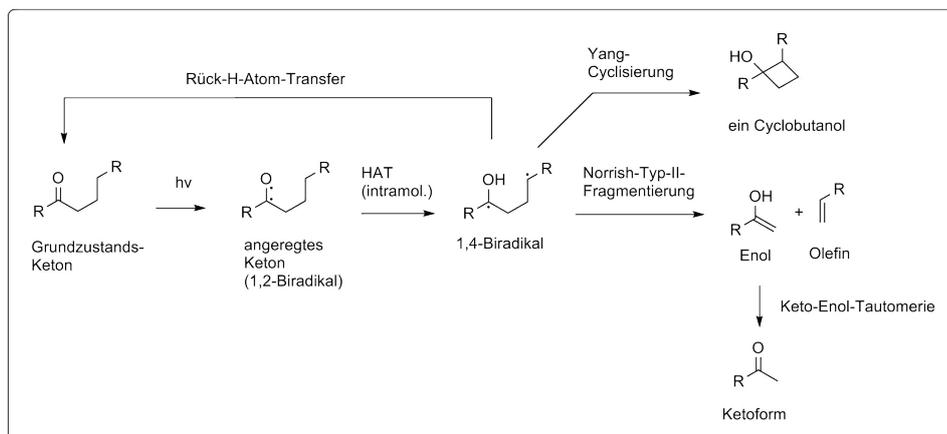
Das Schema ist allgemein formuliert, d.h. ohne exakte Angabe von Singulett-, Triplett-,  $n\pi^*$ - und  $\pi\pi^*$ -Zuständen und ohne Betrachtung stereochemischer Aspekte.

Angeregte Keton-Moleküle können unter homolytischem Bruch einer der zum  $\alpha$ -C-Atom führenden Bindung desaktivieren, bei gleichzeitiger Wiederausbildung der C=O-Doppelbindung. Es entsteht ein Alkyl- und ein Acyl-Radikal. Das noch immer energetisch hoch liegende Acyl-Radikal kann stattdessen auch unimolekular die energetisch tief-liegende Carbonylgruppe als Kohlenstoffmonoxid abspalten, so dass ein weiteres Alkyl-Radikal gebildet wird. Die entstehenden Radikal-Spezies können untereinander entweder rekombinieren oder Disproportionierungsreaktionen via HAT eingehen, wodurch die Reaktionsprodukte entstehen. Wenn keine Decarbonylierung auftritt, desaktivieren Acyl- und Alkylradikal typischerweise durch Disproportionierung zu einem Aldehyd und Alken.

[8,17,19,24,68-72]

Nicht gezeigt: Alle beschriebenen Schritte können auch intramolekular ablaufen<sup>[17]</sup>. Je stabiler die entstehenden Radikal-Fragmente sind bzw. je geringer die Bindungsdissoziationsenergie ist, desto leichter bzw. schneller treten beide Spaltungen auf ( $\alpha$ -Spaltung und Decarbonylierung)<sup>[17,19,21]</sup>. Dabei spaltet die schwächere Bindung typischerweise zuerst<sup>[21]</sup>. Es wurden Fälle gefunden, in denen ein Wellenlängeneffekt diese Selektivität verringert, wenn mit höherer Anregungsenergie eingestrahlt wird<sup>[21]</sup>. Primäre Alkylradikale sind sehr instabil und entstehen daher typischerweise nur in der Gasphase via  $\alpha$ -Spaltung<sup>[21]</sup>.  $n\pi^*$ -Zustände spalten deutlich schneller als  $\pi\pi^*$ -Zustände aufgrund eines Orbitaleffekts; Triplett- $n\pi^*$ -Zustände reagieren ebenfalls deutlich schneller als Singulett- $n\pi^*$ -Zustände<sup>[17,19,21]</sup>. Aromatische Ketone reagieren typischerweise aus Triplett-Zuständen; aliphatische Ketone spalten stattdessen sowohl aus  $n\pi^*$ -Singulett- als auch aus  $n\pi^*$ -Triplett-Zuständen<sup>[21]</sup>. Dennoch spalten Aryl-Alkyl-Ketone typischerweise langsamer als aliphatische Ketone, da ihre Triplett-Zustände energetisch schon relativ tief liegen und nur noch die Abspaltung relativ stabiler Radikale (bspw. Benzylradikale, *tert*-Butylradikale) bewirken können<sup>[21]</sup>. Die „Rückreaktion“ durch Rekombination von Acyl- und Alkyl-Radikal bedeutet eine Racemisierung, wenn sie außerhalb des Lösemittelkäfigs geschieht, was v.a. bei Triplett-Reaktionen auftritt aufgrund der längeren Dauer bis zur erneuten Spin-Paarung zur Rekombination<sup>[19]</sup>. Die  $\alpha$ -Spaltung kann intramolekular bzw. bei cyclischen Edukten auch zur Ringerweiterung oder Ketten-Bildung führen<sup>[17,19]</sup>. Konkurrierend kann der Norrish-Typ-II-Prozess oder die Photoreduktion auftreten<sup>[19]</sup>.

## 2.1.3 Norrish-Typ-II-Reaktion und Yang-Cyclisierung (Norrish-Yang-Reaktion)



Schema 3: Norrish-Typ-II-Reaktion und Yang-Cyclisierung.  
[8,9,18,19,21,24,50]

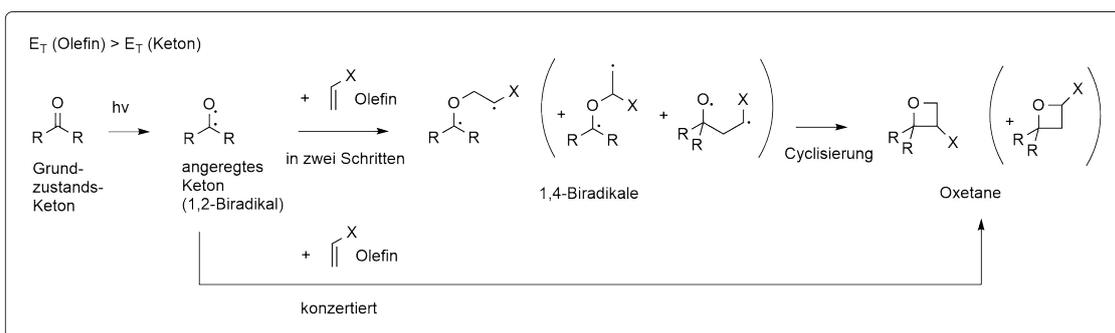
Das Schema ist allgemein formuliert, d.h. ohne exakte Angabe von Singulett-, Triplett,  $n\pi^*$ - und  $\pi\pi^*$ -Zuständen und ohne Betrachtung stereochemischer Aspekte.

Angeregte Keton-Moleküle, die  $\gamma$ -ständig zur Carbonylgruppe abstrahierbare H-Atome aufweisen und zur Bildung der nötigen Konformation befähigt sind, können analog zur Photoreduktion desaktivieren, hier jedoch intramolekular via 1,5-HAT über einen 6-gliedrigen Übergangszustand<sup>[8]</sup>. Das dabei gebildete 1,4-Biradikal kann danach entweder durch Rück-HAT die Grundzustands-Keto-Form wiederbilden<sup>[9,73,74]</sup> oder zu den Photoprodukten weiterreagieren: Durch homolytische Spaltung der  $\beta$ -Bindung entsteht die Enol-Form eines Methylketons und ein Alken, wobei erstere thermisch zur Keto-Form tautomerisiert („Norrish-Typ-II-Reaktion“)<sup>[75]</sup>; daneben läuft typischerweise die Yang-Cyclisierung<sup>[13,14]</sup> zu einem Cyclobutanol als Nebenprodukt ab. Es existieren mehrere Begriffe für die Norrish-Typ-II-Reaktion(-Prozess / -Eliminierung / -Spaltung / -Fragmentierung).

[5,6,8,9,18,19,21]

Nicht gezeigt: Die Konkurrenz der drei intramolekularen Desaktivierungskanäle des 1,4-Biradikals hängt stereochemisch begründet von dessen Konformation ab (Orbital-Wechselwirkungen); aus der *gauche*-Konformation können typischerweise alle drei intramolekularen Desaktivierungsschritte des 1,4-Biradikals ablaufen, aus der *anti*-Konformation jedoch nur die  $\beta$ -Eliminierung<sup>[5,8,19]</sup>. Die Konkurrenzreaktion der Norrish-Typ-I- $\alpha$ -Spaltung ist gewöhnlich zu langsam<sup>[19]</sup>, jedoch können intermolekulare HAT (vgl. Photoreduktion, S.12) konkurrieren<sup>[24,76]</sup> (vgl. auch die Ergebnisse dieser Arbeit, siehe S.122). Die Norrish-Typ-II-Reaktion stellt eine Analogie zur McLafferty-Umlagerung von Radikal-Kationen in der Massenspektrometrie dar<sup>[51,77]</sup>. Sind in manchen Fällen keine  $\gamma$ -H-Atome, aber  $\beta$ -H-Atome oder  $\delta$ -H-Atome abstrahierbar, so können auch diese Verbindungen via intramolekulare HAT über 5-gliedrige bzw. 7-gliedrige Übergangszustände reagieren, wodurch die gebildeten Biradikale anschließend typischerweise zu 3er- bzw. 5er-Ringen cyclisieren<sup>[19]</sup>. Auch analoge, zu noch größeren Ringsystemen führende Reaktionen sind beschrieben<sup>[19]</sup>. Alle diese Möglichkeiten werden jedoch nicht als Norrish-Typ-II-Prozess bzw. Yang-Cyclisierung bezeichnet<sup>[19]</sup>. Auch können PET-Prozesse in die genannten Photocyclisierungen von Ketonen involviert sein<sup>[19]</sup>.

## 2.1.4 Paternó-Büchi-Reaktion mit Oxetanbildung

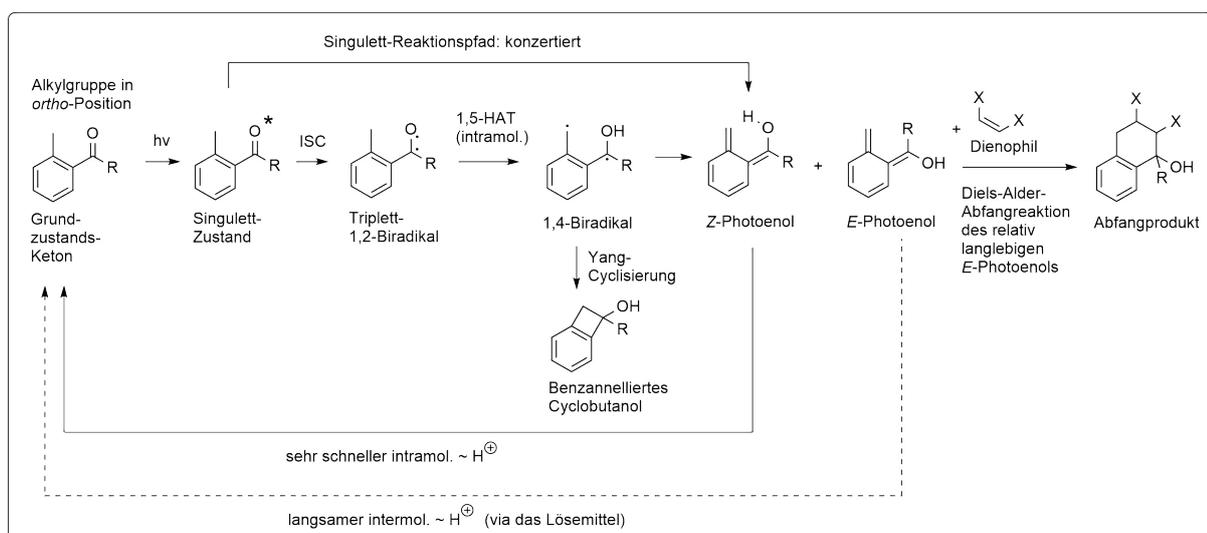


Schema 4: Paternó-Büchi-Reaktion bzw. Oxetanbildung.  
[17,19,21,24,52,78-80]

Das Schema ist allgemein formuliert, d.h. ohne exakte Angabe von Singulett-, Triplett-,  $n\pi^*$ - und  $\pi\pi^*$ -Zuständen und ohne Betrachtung stereochemischer Aspekte.

Keton-Moleküle können bei Lichtbestrahlung mit Alkenen in [2+2]-Cycloadditionen zu Oxetanen reagieren<sup>[78,79]</sup>, und zwar entweder schrittweise via eines 1,4-Biradikals und dessen Cyclisierung verlaufend, oder konzertiert in einer pericyclischen Reaktion<sup>[24,52]</sup>. Der reagierende Zustand sollte energetisch niedriger liegen als der des tiefsten Triplett-Zustands des Olefins, damit kein Energietransfer zum Alken stattfindet anstatt der Oxetanbildung<sup>[17]</sup>.

Nicht gezeigt: Aliphatische Ketone können sowohl via Singulett-Zustände (konzertiert oder schrittweise)<sup>[52]</sup> als auch via Triplett-Zuständen (schrittweise unter Verlust der Stereoinformation) addieren<sup>[17,21,24,52]</sup>. Zur Cyclisierung im zweiten Schritt muss erneut ein ISC auftreten<sup>[24]</sup>. Hinsichtlich der Regiochemie ist es typischerweise nicht maßgeblich, ob die Reaktion konzertiert oder schrittweise verläuft<sup>[52]</sup>. In beiden Fällen ist sie durch die effizientere Orbital-Wechselwirkung bzw. Elektronendichteverteilung beim Angriff erklärbar<sup>[24,52]</sup>. Die Regiochemie schrittweiser Additionen lässt sich häufig nicht einfach als via die stabileren Radikal-Intermediate zum Hauptprodukt verlaufend erklären<sup>[17,21,52]</sup>.  $n\pi^*$ -Zustände addieren bei schrittweiser Reaktion typischerweise an elektronenreiche Alkene via das O-Atom, und an elektronenarme Alkene via das C-Atom.  $\pi\pi^*$ -Carbonyl-Zustände können ebenfalls mit geringen Ausbeuten reagieren<sup>[19]</sup>. Generell haben auch sterische Effekte einen relativ ausgeprägten Einfluss<sup>[19]</sup>. Außerdem können in einigen Fällen, typischerweise in eher polaren Lösemitteln, zur Addition führende PET-Prozesse ablaufen. Dabei kann eine andere Regio- und Stereochemie auftreten<sup>[19]</sup>. Die Paternó-Büchi-Reaktion kann auch intramolekular ablaufen<sup>[17]</sup>. Konkurrierend zur Oxetanbildung können HAT-Transfer bzw. Photoreduktionen,  $\alpha$ -Spaltungen oder Reaktionen des Alkens auftreten<sup>[19]</sup>.

2.1.5 Photoenolisierung von *ortho*-Alkyl-substituierten Phenylketonen

Schema 5: Photoenolisierung von *ortho*-Alkyl-substituierten Phenylketonen.  
[19,24,81–83]

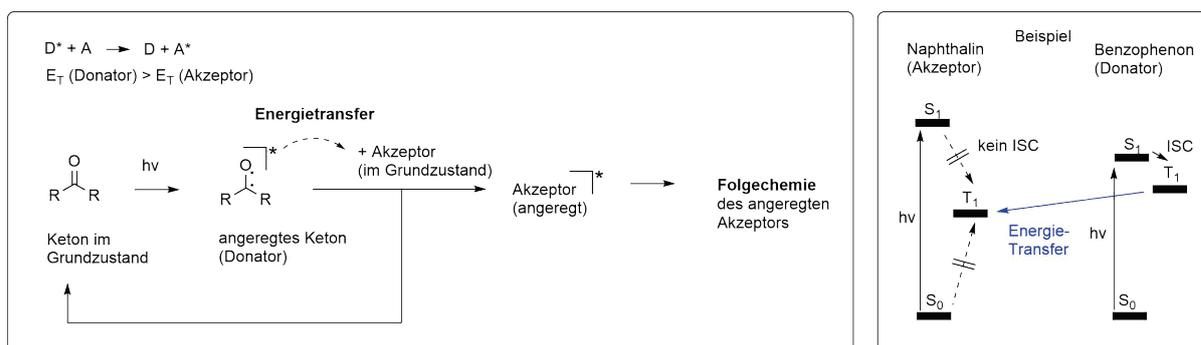
Das Schema ist allgemein formuliert, d.h. ohne exakte Angabe von manchen Singulett- und Triplett-Zuständen und ohne exakte Angabe von  $n\pi^*$ - und  $\pi\pi^*$ -Zuständen; stereochemisch wird nur die *Z*- und *E*-Unterscheidung betrachtet.

Phenylketone, die in mindestens einer *ortho*-Position Methyl- oder Alkylgruppen tragen<sup>[19]</sup>, können nach photochemischer Anregung aus dem  $S_1$ -Zustand mechanistisch konzertiert ein *Z*-Photoenol bilden. Nach *Inter System Crossing* (ISC) können sie aus dem  $T_1$ -Zustand analog zur Norrish-Typ-II-Reaktion intramolekular via eines 1,5-HAT reagieren. Das resultierende 1,4-Biradikal kann daraufhin eine Yang-Cyclisierung zu einem gespannten bzw. benzanellierten Cyclobutanol vollziehen. Durch die Konjugation der radikalischen Positionen des 1,4-Biradikals mit der Aromatengruppe entstehen typischerweise, anders als beim Norrish-Typ-II-Prozess, auch die *Z*-Photoenol-Form und die *E*-Photoenol-Form durch Kombination der Radikale zu Doppelbindungen. Aufgrund der Geometrie tautomerisieren *Z*-Photoenole sehr schnell via intramolekularen Proton-Transfer über einen 6-gliedrigen Übergangszustand zur Keto-Form zurück. *E*-Photoenole können hingegen nur deutlich langsamer intermolekular bzw. solvens-vermittelt via Proton-Transfer tautomerisieren, so dass sie durch Dienophile in thermischen Diels-Alder-Reaktionen abfangbar sind<sup>[19,24,84,85]</sup> oder in weitere Reaktionen involviert sein können<sup>[24]</sup>.

[19,24,81–85]

Nicht gezeigt: Sowohl die Yang-Cyclisierung als auch die Diels-Alder-Abfangreaktion verlaufen häufig stereospezifisch<sup>[19]</sup>. HAT können typischerweise als Konkurrenzreaktionen auftreten<sup>[19]</sup>.

## 2.1.6 Energie-Transfer



Schema 6: Energie-Transfer.

[8,17,19,20,24,86]

Links: Das Schema ist allgemein formuliert am Beispiel von Ketonen. Rechts (modifiziert übernommen aus<sup>[17]</sup>): Beispiel von Naphthalin als Akzeptor und Benzophenon als Donator: Via Energie-Transfer wird der Naphthalin-Triplett-Zustand populiert, der durch *Inter System Crossing* (ISC) oder direkte Anregung nicht erreicht wird.

Durch Energie-Transfer (ET) kann ein angeregter Zustand von einem Donator (Sensibilisator bzw. *Sensitizer*) auf einen Akzeptor (Löcher bzw. *Quencher*) übertragen werden. Der Donator fällt dabei zurück in den Grundzustand. Der angeregte ehemalige Akzeptor kann dann u.a. durch chemische Reaktion deaktivieren. Energie-Transfers treten auf, wenn sie rasch genug ablaufen, um mit anderen Desaktivierungswegen konkurrieren zu können<sup>[86]</sup>. Das ist typischerweise der Fall, wenn Energie-Transfers exergon oder nur schwach endergon sind<sup>[86,87]</sup>. Zur Abschätzung können die Energien der angeregten Zustände betrachtet werden: Energie (Donator)  $\geq$  Energie (Akzeptor)<sup>[17,19,86,87]</sup>.

[8,17,19,24]

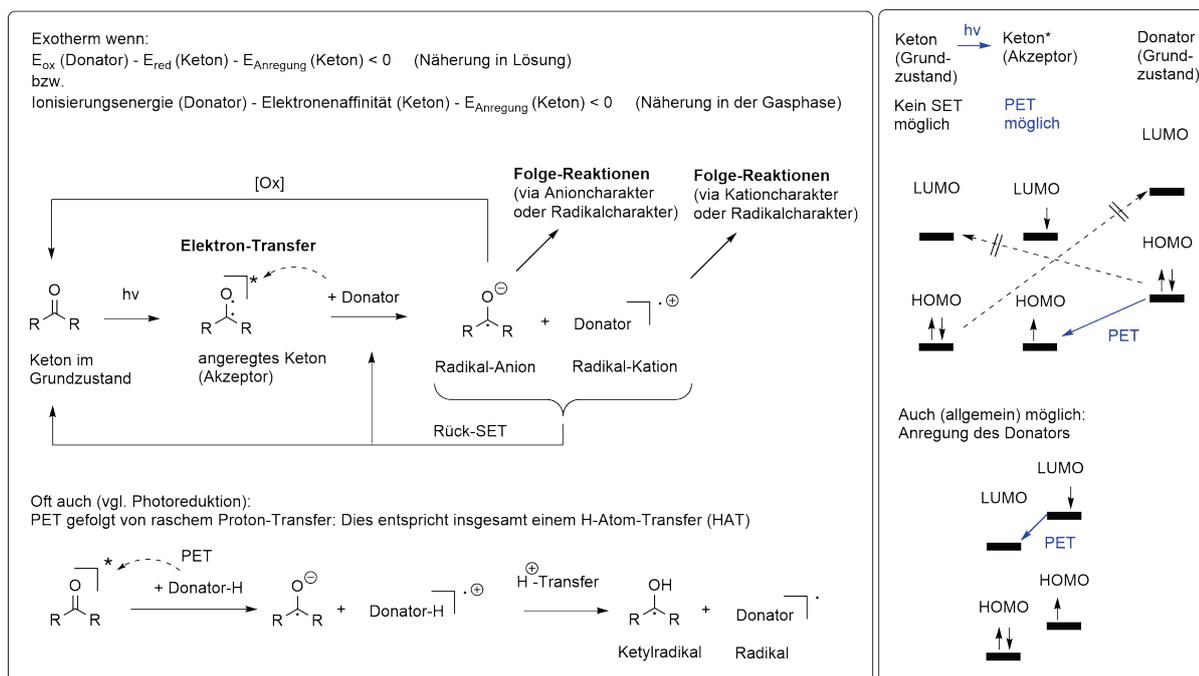
Nicht gezeigt: Das Prinzip kann genutzt werden zur Anregung von Zuständen, die bei direkter Bestrahlung nicht oder nicht effizient erreicht werden können. Gründe dafür können sein, dass die Verbindung nicht bei der entsprechenden Wellenlänge absorbiert und bei Einstrahlung kürzerer Wellenlängen andere Desaktivierungspfade dem Erreichen des gewünschten Zustands zuvorkommen. Deshalb sind die meisten Sensibilisatoren Triplett-Sensibilisatoren, es gibt aber auch Singulett-Sensibilisatoren. Umgekehrt kann das Prinzip des Energie-Transfers auch genutzt werden zur mechanistischen Untersuchung von Donator-Photoreaktionen: Durch Akzeptor-Zusatz wird ein weiterer Desaktivierungskanal angeboten, und durch Variation der Akzeptorkonzentration können kinetische Geschwindigkeitskonstanten experimentell bestimmt werden (Stern-Volmer-Kinetik).

[8,17,19,20,86]

Energie-Transfer kann bei Kollision zweier Moleküle, oder auch über eine Distanz strahlungslos stattfinden (Dexter- und Förster-Mechanismus). Bei hohen Triplett-Konzentrationen können sich diese via Energie-Transfer auslöchen (Triplett-Triplett-Annihilierung). Damit der Energie-Transfer effizient abläuft, sollten Donatoren allgemein eine hohe Absorption im gewünschten Wellenlängenbereich (hauptsächliche Anregung des Donators) und eine ausreichende Lebensdauer des zu übertragenden angeregten Zustands (zum häufigen Treffen auf den Akzeptor) aufweisen. Dazu sollte ein potentieller Donator möglichst effizient den Triplettzustand erreichen und möglichst wenige konkurrierende Reaktionsmöglichkeiten unter den gewünschten Bedingungen aufweisen (hohe Quantenausbeuten). Aus den genannten Gründen sind Ketone klassische Triplett-Sensibilisatoren, insbesondere aromatische Ketone bzw. Benzophenon.

[8,17,20]

## 2.1.7 Photoinduzierter Elektron-Transfer



Schema 7: Photoinduzierter Elektron-Transfer.  
 [8,17,19-21,24,88,89]

Das Schema ist allgemein und anhand des Keton-Beispiels ohne Unterscheidung von Singulett- und Triplett-Zuständen formuliert.

Links: Erläuterung im Fließtext.

Rechts (modifiziert übernommen von [17]): Grenzorbital-Betrachtung: Ein Elektron-Transfer verläuft nur energetisch „bergab“ bei vorheriger Anregung von entweder Akzeptor oder Donator.

( $E_{\text{ox}}$  und  $E_{\text{red}}$  bezeichnen Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale,  $E_{\text{Anregung}}$  die Anregungsenergie der involvierten Spezies.)

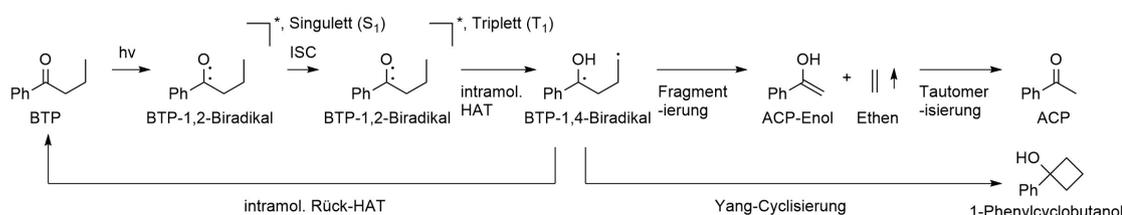
Durch Transfer eines Elektrons (*Single Electron Transfer*, SET) aus einem energetisch höheren Orbital des Donators in ein energetisch tieferliegendes Orbital des Akzeptors entstehen ein Radikal-Kation und ein Radikal-Anion [8,24]. Bei Verbindungen, die dazu nur bei photochemischer Anregung eines der beiden Reaktionspartner befähigt sind, spricht man von einem photoinduzierten Elektron-Transfer (PET) [89]. Durch die Anregung sind antibindende Orbitale einfach besetzt bzw. tiefliegende Orbitale einfach vakant, was dem PET Exergonie bzw. Exothermie verleiht [8]. Deshalb muss die Anregungsenergie mitberücksichtigt werden [8,88,89]. In Lösung werden typischerweise die oft experimentell bestimmbareren Oxidations- und Reduktionspotentiale betrachtet; in der Gasphase können Ionisierungspotentiale und Elektronenaffinitäten herangezogen werden [8,88,89] (vgl. auch S.243 im Anhang). Ketone fungieren nach Anregung typischerweise als PET-Akzeptoren, beispielsweise gegenüber elektronenreichen Alkenen, und werden somit in Radikal-Anionen überführt [8,19,24,88,90-92]. Daraufhin kann entweder ein zu beiden Grundzustands-Edukten führender Rück-SET ablaufen, oder beide radikal-ionischen Intermediate können generell in weiteren Reaktionen mit anderen anwesenden Spezies deaktivieren [8,90]. Das Keton-Radikal-Anion kann oxidiert werden [24]. Auch kann ein dem PET rasch folgender Proton-Transfer vom Radikal-Kation auf das Keton-Radikal-Anion erfolgen, was in Summe einem rein radikalischen HAT entspricht und das Keton zum Ketylradikal umsetzt [8,19,21].

Nicht gezeigt: PET-Prozesse sind typischerweise in relativ polaren Lösemitteln (bspw. Acetonitril) begünstigt bzw. relevant, da die radikal-ionischen Intermediate dort stabilisiert werden bzw. Rück-Elektron-Transfer begünstigt wird [8,17,88,90,93].

## 2.2 1,2-Dibenzoylathan als unerwartetes Nebenprodukt der photochemischen Umsetzung von Butyrophenon

### 2.2.1 Photochemie von Butyrophenon

Butyrophenon (BTP) hat nach Feststellung von Sundaresan, Jockusch und Turro einen besonderen Platz in der Geschichte der Photochemie inne<sup>[7]</sup>. Butyrophenon desaktiviert als  $\gamma$ -C-H-Bindungen aufweisendes Aryl-*n*-Propyl-Keton nach *Inter System Crossing* (ISC) photochemisch via den Norrish-Typ-II-Prozess durch intramolekularen H-Atom-Transfer (HAT) zu den Hauptprodukten Ethen und Acetophenon-Enol (ACP-Enol)<sup>10 [1–11]</sup>. ACP-Enol tautomerisiert unkatalysiert auf der Sekunden- bis Minutenskala zu Acetophenon (ACP)<sup>[7,8,94]</sup>. Als Nebenprodukt tritt 1-Phenylcyclobutanol via Yang-Cyclisierung auf<sup>[1,8,12,15]</sup>, jedoch teilweise nur in sehr geringen Mengen<sup>[15,17]</sup> (Schema 8). Das 1,4-Biradikal kann auch einen intramolekularen Rück-H-Transfer zum Edukt durchlaufen, was in polaren Lösemitteln beungünstigt ist<sup>[8,9,11,21,76,95]</sup>.



Schema 8: Literaturbeschriebene photochemische Anregung und Folgeprozesse des Butyrophenon-Systems.  
[1,7–12,76]

(Erläuterungen im Fließtext.)

Eine konkurrierende  $\alpha$ -Spaltung ist nicht zu erwarten<sup>[3]</sup>, da sie zu langsam ist<sup>[19]</sup> bzw. zu instabilen radikalischen Intermediaten führen würde<sup>[96]</sup>.

Alle bisher genannten Prozesse sind unimolekularer Art. Erwähnt wird in der Literatur auch im Allgemeinen, dass in Konkurrenz zum Norrish-Typ-II-Prozess bzw. zur Yang-Cyclisierung intermolekulare HAT ablaufen können<sup>[24]</sup>, da  $n\pi^*$ -Triplett-Zustände angeregter Ketone reaktiv sind gegenüber intermolekularer Photoreaktion<sup>[76]</sup>. Dabei könnte die angeregte Carbonylgruppe ein H-Atom von einer Donator-Spezies abstrahieren, somit photoreduziert werden und anschließend Folgeprodukte (z.B. Pinakole) bilden, was in der Literatur nach Kenntnis des Autors im Fall der Bestrahlung von Butyrophenon in Lösung ohne Zusatz eines Reaktionspartners („reines Butyrophenon-System“) nicht beschrieben ist. Entsprechend wird Butyrophenon bei Anwesenheit von Alkoholen zu Butyrophenon-Pinakolen (BTP-Pinakol oder BTP-P) umgesetzt<sup>[2]</sup>.

<sup>10</sup> In dieser Arbeit wird eine „Mischform“ aus Abkürzungen und ausgeschriebenen Namen verwendet, hier bspw. „ACP-Enol“ oder „ACP-1,2-DBZE-Pinakol“ (vgl. S.42). Der Verbindungstyp wird dabei geschrieben, und die enthaltenen „Grundkörper“ als Abkürzungen genannt.

### 2.2.2 Photochemische Bildung von 1,2-Dibenzoylethan aus Butyrophenon

Die photochemische Bildung von 1,2-Dibenzoylethan (1,2-DBZE) aus Butyrophenon wurde unabhängig voneinander von Barltrop und Coyle (1968)<sup>[1]</sup> bzw. von Tausch und Balzer (1998)<sup>[17,18]</sup> als auftretende Nebenproduktbildung erwähnt.

Barltrop und Coyle isolierten 1,2-Dibenzoylethan säulenchromatographisch nach Bestrahlung in Acetonitril (ACN) in geringen anteiligen Mengen (Ausbeute 0,5%) und charakterisierten die Verbindung durch NMR-, MS- und IR-Spektroskopie und durch Schmelzpunktanalyse. Gestützt auf eine weitere Publikation<sup>[16]</sup> (Becker 1967, *vide infra*) und auf dem Ausbleiben der 1,2-Dibenzoylethan-Bildung aus Acetophenon spekulierten sie, dass die 1,2-Dibenzoylethan-Bildung via intermolekularen HAT von der via den Norrish-Typ-II-Prozess *in situ* erzeugten Enolform zu angeregten Ketoformen abläuft.

[1]

Tausch und Balzer erhielten 1,2-Dibenzoylethan-Kristalle nach Bestrahlung in Aceton und charakterisierten diese mittels Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie und Schmelzpunktbestimmung. Sie vermuteten, dass die lange Bestrahlungsdauer und das Involviertsein des Lösemittels Aceton oder des Hauptprodukts Acetophenon verantwortlich für die 1,2-Dibenzoylethan-Bildung sind: Die angeregten Ketone könnten ein Methyl-C-H-Atom vom Acetophenon abstrahieren und somit Phenacylradikale (PAR) als *Precursor*-Spezies des 1,2-Dibenzoylethans bilden.

[17,18]

Die Tausch-Balzer'sche Hypothese erscheint auch vor folgenden Analogieschlüssen als nicht unplausibel:

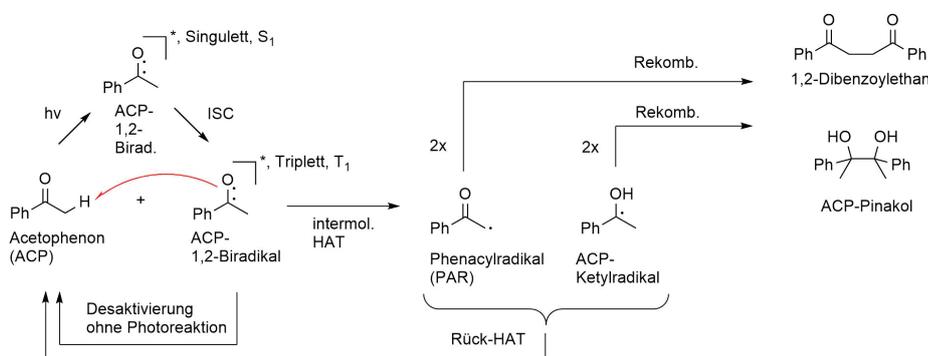
- Zwar wird allgemein angenommen, dass O-HAT gegenüber C-HAT bevorzugt sind<sup>[97-99]</sup>, jedoch ist bspw. bei Ketylradikalen (KR) bekannt, dass sie als  $\alpha$ -C-HAT-Donatoren fungieren können, obwohl die analoge O-H-Gruppe vorhanden ist<sup>[8,58,59]</sup>.
- Im Aceton-System ist die  $\alpha$ -C-H-Abstraktion durch ein angeregtes Aceton-Molekül der eigentliche Auftaktschritt der Umsetzung<sup>[23]</sup>, und es wird in Übersichtsartikeln ein im Allgemeinen ähnliches photochemisches Verhalten von Aceton, Acetophenon und Benzophenon betont<sup>[100]</sup>.
- Auch die  $\alpha$ -C-H-Bindungen von Acetonitril (Carbonylgruppen-Analogon) kann prinzipiell durch radikalischen HAT geöffnet werden<sup>[101-103]</sup>.

Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin, die photochemische Bildung von 1,2-Dibenzoylethan aus Butyrophenon zu verstehen. Da Acetophenon von Beginn der Bestrahlung an als Hauptprodukt der Umsetzung entsteht, ist davon auszugehen, dass die Photochemie von Butyrophenon und von Acetophenon überlagert beobachtet wird, und prinzipiell auch Kreuzreaktionen zwischen den beiden „Systemen“ auftreten können.

### 2.2.3 Photochemie von Acetophenon

1,2-Dibenzoylathan kann als oxidativ-dimerisierte Form von Acetophenon aufgefasst werden<sup>[16]</sup>. Hinsichtlich der Frage, ob es aus Acetophenon durch Bestrahlung entstehen kann, berichtet Becker, dass bei photochemischer Umsetzung von Acetophenon nur Spuren von Acetophenon-Pinakol (ACP-P) und 1,2-Dibenzoylathan gebildet werden<sup>[16]</sup>. Unter klassischen Bestrahlungsbedingungen (Pyrex, 100 W Quecksilberlampe ohne Glasmantel<sup>[16,104]</sup>) würden aus Acetophenon auch bei relativ langen Bestrahlungszeiten nur Spuren an 1,2-Dibenzoylathan und ACP-Pinakol gebildet werden<sup>[16]</sup>. (Andere Quellen berichten von keiner Produktbildung<sup>[105]</sup>.)

Es ist davon auszugehen (Schema 9), dass Acetophenon (als aromatisches Keton) durch Absorption eines Photons über die Singulett-*manifold* und ISC in den tiefsten Triplettzustand übergeht (im Folgenden auch als 1,2-Biradikal bezeichnet) und folgend via verschiedener Desaktivierungskanäle in Grundzustands-Situationen zurückkehrt<sup>[8,106]</sup>. Das 1,2-Biradikal könnte ein Wasserstoffatom von der radikalisch instabilsten im Reaktionssystem anwesenden C-H-Bindung abstrahieren<sup>[8,107,108]</sup>. In alkoholischer Lösung fungieren die Alkohole als H-Atom-Donatoren<sup>[109,110]</sup>. Bei Abwesenheit von Reaktionspartnern könnte dies ein  $\alpha$ -Wasserstoff-Atom eines nicht-angeregten Acetophenon-Moleküls im Grundzustand sein<sup>[17,105,111]</sup>. Dabei entstehen ein Acetophenon-Ketylradikal (ACP-KR)<sup>[107]</sup> und ein Phenacylradikal (PAR)<sup>[16]</sup>, die beide durch Mesomerie leicht stabilisiert sind. Durch Rekombination zweier Acetophenon-Ketylradikale<sup>[23,24]</sup> bzw. zweier Phenacylradikale<sup>[23,112–117]</sup> würde daraufhin Acetophenon-Pinakol und 1,2-Dibenzoylathan gebildet<sup>[16]</sup>.



Schema 9: Photochemische Anregung und Folgeprozesse des Acetophenon-Systems.<sup>[8,16]</sup>

Aus Acetophenon würden nur Spuren an Rekombinationsprodukten gebildet<sup>[16]</sup>.  
(Erläuterungen und weitere Referenzen im Fließtext.)

Dieser Prozess würde jedoch nur in einem sehr geringen Ausmaß ablaufen<sup>[16]</sup>. Entweder desaktiviert Acetophenon also hauptsächlich physikalisch<sup>[8,17,19,106]</sup>, oder es kommt zwischen Ketylradikal und Phenacylradikal zu Rück-HAT, wodurch das Edukt (O-H-Transfer)<sup>[8,56,59]</sup> rückgebildet wird oder möglicherweise die Acetophenon-Enol-Form (C-H-Transfer)<sup>[8,23,57–59]</sup> gebildet würde. Vor diesem Hintergrund werden im Folgenden weitere *a priori* denkbare Reaktionsverlaufsmöglichkeiten im Vergleich mit dem Aceton-System erörtert.

(Bei Reaktion in der Gasphase sind weitere Möglichkeiten (Dissoziation bzw. Fragmentierung) nach  $S_0$ - $S_2$ -Anregung in der Literatur beschrieben<sup>[106,118]</sup>, wobei auch die Bildung von Benzil, Biphenyl und ebenfalls 1,2-Dibenzoylathan berichtet wird<sup>[118]</sup>.)

### 2.2.4 Photoreaktionen von Aceton in flüssiger Phase

Zunächst wird eine in der Literatur beschriebene Auswahl an Reaktionsmöglichkeiten des Aceton-Systems<sup>[23,58,119–122]</sup> thematisiert, um die Reaktionsweisen in die nachfolgenden Betrachtungen zum Butyrophenon-System einzubeziehen. Die Betrachtung erfolgt allgemein, d.h. es wird nicht differenziert, welche Spezies bei welchen Reaktionsparametern berichtet werden. Auch ist sie nicht kombinatorisch vollständig vorgenommen, zur Vermeidung von Dopplungen mit der Betrachtung des Butyrophenon-Systems (vgl. S.24). Weitere Literaturquellen<sup>[105,123,124]</sup> (inkl. auch der dortigen Referenzen) berichten ebenfalls über Untersuchungen des Aceton-Systems in der flüssigen Phase, fokussieren jedoch hauptsächlich auf gasförmige Produkte<sup>[119,125]</sup>.

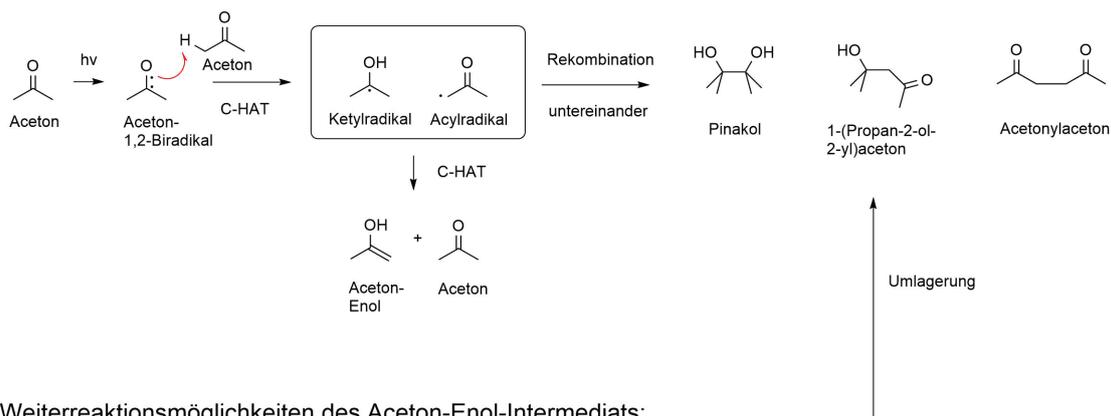
Die Literatur nennt auftretende bzw. isolierte Intermediate und Photoprodukte der Bestrahlung von Aceton (allein in Substanz<sup>[23,119]</sup> bzw. bei Anwesenheit sekundärer Alkohole oder anderer HAT-Donatoren<sup>[23,58]</sup>) (Schema 10). Das reine Aceton-System weist zu Bestrahlungsbeginn nur  $\alpha$ -C-H-Atome auf. Deshalb ist die  $\alpha$ -C-H-Abstraktion von Grundzustands-Aceton durch ein Aceton-1,2-Biradikal der eigentliche Auftaktschritt der gesamten radikalischen Folgechemie bzw. der Reaktionsmöglichkeiten<sup>[23,58,121,122,125]</sup>. Es entsteht bei Bestrahlung ein Aceton-Ketylradikal und ein Acylradikal („Acetonyl-Radikal“<sup>[125]</sup>) als Radikalpaar, so dass also drei Spezies (1,2-Biradikale, Ketylradikale und Acylradikale) anwesend sind<sup>[23,58]</sup>.

Durch Rekombination untereinander kann Acetonylaceton, Pinakol und das „gemischte Rekombinationsprodukt“ 1-(Propan-2-ol-2-yl)aceton entstehen<sup>[23,119,121,122,126]</sup>. Durch O-HAT könnten zwei Äquivalente Aceton (Rückreaktion)<sup>[121]</sup> oder durch C-HAT kann<sup>[23]</sup> ein Äquivalent Aceton-Enol und ein Äquivalent Aceton auftreten.

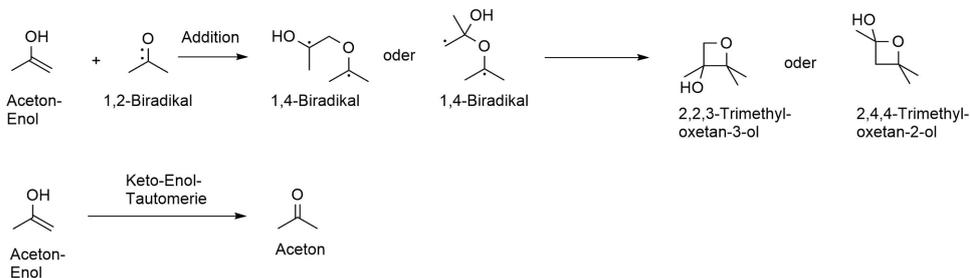
Aceton-Enol kann durch Aceton-1,2-Biradikale in einer Paternó-Büchi-Reaktion abgefangen werden, so dass Oxetane gebildet werden<sup>[23,58,119]</sup>. 2,2,3-Trimethyloxetan-3-ol wurde als Produkt isoliert<sup>[23]</sup>. 2,4,4-Trimethyloxetan-2-ol kann dabei zum „gemischten Rekombinationsprodukt“ 1-(Propan-2-ol-2-yl)aceton umlagern; es existieren Hinweise, dass dies der hauptsächliche Bildungsweg von 1-(Propan-2-ol-2-yl)aceton (anstatt der Rekombination) ist<sup>[23]</sup>. Nicht-abgefangene Aceton-Enol-Spezies tautomerisieren thermisch zu Aceton<sup>[23,127]</sup>. Wenn die thermische Ketonisierung durch Säurezusatz beschleunigt wird, konnten weder Oxetane noch 1-(Propan-2-ol-2-yl)aceton gefunden werden, was die obige These der über die 2,4,4-Trimethyloxetan-2-ol-Stufe verlaufenden 1-(Propan-2-ol-2-yl)aceton-Bildung untermauert<sup>[23]</sup>.

Ketylradikale können entweder via O-HAT zu 2-Propanol und Aceton<sup>[8]</sup> oder via C-HAT zu 2-Propanol und Aceton-Enol<sup>[8,23,57]</sup> disproportionieren. Bei Zusatz sekundärer Alkohole (gezeigt am Beispiel von 2-Propanol, unten in Schema 10) greift ein Aceton-1,2-Biradikal das leicht abstrahierbare innenständige H-Atom des Alkohols an<sup>[8,24,62,128]</sup>, wodurch zwei Ketylradikale gebildet werden. Unter diesen so genannten photoreduktiven Bedingungen<sup>[8]</sup> kommt es dann vermehrt zu den gezeigten Folgeprodukten des Falls der Reaktionsmöglichkeiten zweier Ketylradikale. Bei Zusatz von guten H-Donatoren wird in der Literatur beschrieben, dass teilweise eine geringere Acetonylaceton-Bildung auftritt<sup>[23]</sup>. Dies ist konsistent zu dem Bild, dass nun ein besserer HAT-Donator als Aceton selbst in höheren Konzentrationen anwesend ist, so dass die  $\alpha$ -C-H-Bindung von Aceton weniger häufig geöffnet wird.

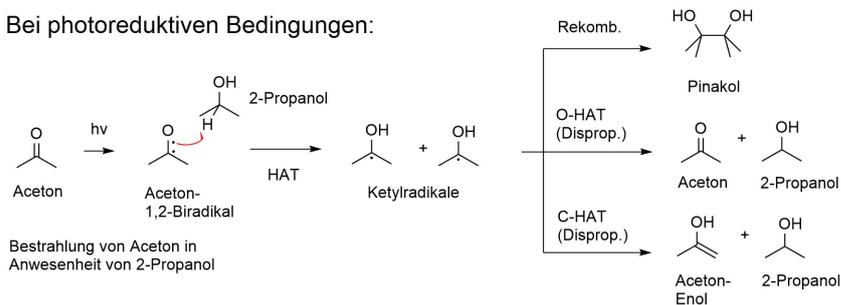
"Aufakttschritt" C-HAT beim reinen Aceton-System:



Weiterreaktionsmöglichkeiten des Aceton-Enol-Intermediats:



Bei photoreduktiven Bedingungen:



Schema 10: Auswahl an Reaktionsmöglichkeiten von Komponenten des Aceton-Systems.  
[8,23,25,57,58,119-122,125-128]

Möglicherweise ist die Umlagerung des 2,4,4-Trimethyl-oxetan-2-ols der Hauptbildungsweg von 1-(Propan-2-ol-2-yl)acetone<sup>[23]</sup>. Unten ist die Einmündung des Reaktionsverlaufs unter photoreduktiven Bedingungen<sup>11</sup> bei 2-Propanol-Anwesenheit gezeigt. (Erläuterungen im Fließtext.)

<sup>11</sup> In diesem Zusammenhang werden im Folgenden (analog zu entsprechenden Literaturstellen) die veralteten Bezeichnungen „Hydrole“ und „Carbinole“ neben der Bezeichnung „Alkohole“ verwendet, wenn der Kontext der H-Atom-Akzeptierung durch Ketylradikale vorliegt.

### 2.2.5 Denkbare Reaktionsmöglichkeiten im Butyrophenon-System

Die Komponenten des Butyrophenon-Systems könnten involviert sein in verschiedene denkbare Additions-, HAT- und Rekombinationsschritte (zweiseitiges Schema 11). In die Betrachtung sind u.a. in der Literatur berichtete Reaktionsmöglichkeiten des Aceton-, des Acetophenon- und des Benzophenon-Systems als Analogieschlüsse eingeflossen. (Beispielsweise würde sich T<sub>1</sub>-Acetophenon in Photoreduktionsreaktionen ähnlich verhalten wie T<sub>1</sub>-Benzophenon und eine ähnliche Reaktivität wie Alkoxy-Radikale hinsichtlich HAT-Schritten aufweisen<sup>[8,129]</sup>.) Generell könnten die gezeigten Spezies dabei in mehrere der genannten Routen involviert sein. Dabei wären *a priori* jeweils auch die ethyl-substituierten, vom Butyrophenon-Grundkörper abgeleiteten Formen zu erwarten. Hinzu kommt nun die Beteiligung der Intermediate und Produkte des ebenfalls ablaufenden Norrish-Typ-II-Prozesses in die Interaktionsmöglichkeiten. Hervorgehoben bzw. farbig markiert sind die schließlich zu Acetophenon (grün), zu 1,2-Dibenzoylethan (blau) und zu Pinakolen (braun) führenden Schritte (auch in weiteren Schemata dieser Arbeit). In den HAT-Fällen sind rechts in Schema 11 potentielle HAT-Partner aufgeführt. Es wird die gezeigte qualitative Reaktivitätsreihenfolge der radikalischen Intermediate angenommen (vgl. Literaturdaten im Anhang auf S.247 ff. und<sup>[59,116]</sup>).

Anregung, Norrish-Typ-II-Prozess und Tautomerie:

- **Weg 1:** Nach photochemischer Anregung und ISC liegen die T<sub>1</sub>-Keton-Spezies als 1,2-Biradikale aufgefasst vor<sup>[1,8,19,24,130]</sup>.
- **Weg 2:** Die T<sub>1</sub>-1,2-Biradikal-Situation kann via Energietransfer auf Grundzustands-Ketone übertragen werden<sup>[8,19,21,87]</sup> (vgl. auch Anhang S.247).
- **Weg 3:** Der geschilderte Norrish-Typ-II-Prozess führt zur Bildung von ACP-Enol und Ethen (Hauptprodukte) bzw. 1-Phenylcyclobutanol. Das Butyrophenon-1,2-Biradikal fungiert dabei als intramolekularer reaktiver HAT-Akzeptor<sup>[1-3,5-12,15]</sup>.
- **Weg 4:** Enolformen können thermisch ketonisieren<sup>[19,58,94,131,132]</sup>.

HAT-Schritte:

- **Weg 5:** Keton-1,2-Biradikale könnten als sehr reaktive HAT-Akzeptoren fungieren, wobei sie in Ketylradikale überführt werden<sup>[8,16,23,24,58,61,108,133,134]</sup>.
- **Weg 6:** Grundzustands-Ketone könnten als C-HAT-Donatoren fungieren, wobei sie in PAR überführt würden<sup>[17,18,23,111,121,122,126,135]</sup>.

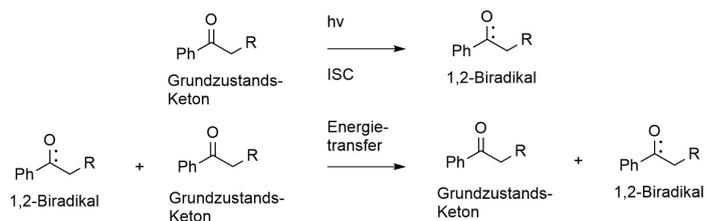
Für die Abstrahierbarkeit des  $\alpha$ -C-H-Atoms spricht die „allylische“ Delokalisierbarkeit des gebildeten Radikals<sup>[111]</sup>, dagegen spricht die Delokalisation zum elektronegativen O-Atomrumpf. Im Aceton-System<sup>[23]</sup> ist die  $\alpha$ -C-H-Abstraktion von Grundzustands-Aceton der eigentliche Auftaktschritt der gesamten radikalischen Folgechemie. Die Bindungsdissoziationsenergie<sup>[136]</sup> (BDE) von Aceton beträgt vergleichsweise  $411 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[137]</sup> und liegt damit im Bereich der aliphatischen Beispiele (*vide infra*). Im Acetophenon-System würde sie jedoch in nur sehr geringem, zu Spuren an Produkten führendem Ausmaß ablaufen (ohne phenolische Katalyse)<sup>[16]</sup>. Die abgeschätzte Bindungsdissoziationsenergie der  $\alpha$ -C-H-Bindung von Acetophenon beträgt laut Literatur<sup>[138]</sup> ca.  $389 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was zwischen den Fällen der aliphatischen C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungsstärken (BDE: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-H = ca.  $423 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[53,137]</sup>, *iso*-Propyl-H =  $409\text{-}412 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[53,137]</sup>, *tert*-Butyl-H =  $402\text{-}404 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[53,137]</sup>) und dem Fall der allylischen C(sp<sup>3</sup>)-H-Situation (BDE: CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>-H =  $362 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

$\text{mol}^{-1}$  [53,137]) liegt. Eine gewisse Begünstigung der radikalischen Abstrahierbarkeit der  $\alpha$ -C-H-Atome des Acetophenon-Moleküls kann deshalb *a priori* nicht sicher ausgeschlossen werden, obwohl elektrophile Radikale (bspw. *tert*-Butoxyl-Radikale) elektronenreiche C-H-Bindungen bevorzugt angreifen würden [136].

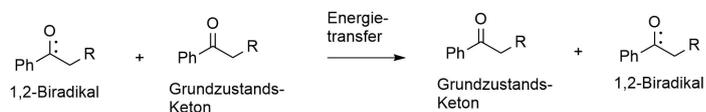
Überlegungen zur  $\alpha$ -C-Substitution der aromatischen Ketone des Butyrophenon-Systems: Das Acetophenon-System kann als ein Maß für die Effizienz der  $\alpha$ -C-H-Abstraktion im Fall ohne Alkyl-Substitution betrachtet werden. Im ethyl-substituierten Butyrophenon-Fall ist von einer durch den Ethylrest bewirkten Stabilisierung eines  $\alpha$ -C-Radikals auszugehen, jedoch steht dem Angriff vermutlich eine größere sterische Hinderung im Wege. Der nicht zum Norrish-Typ-II-Prozess befähigte, methyl-substituierte Propiophenon-Fall (PRP) könnte als Modell für die Fragestellung der  $\alpha$ -C-H-Abstrahierbarkeit bei  $\alpha$ -C-Alkylsubstitution betrachtet werden. Abschätzungsweise weist sie im Vergleich mit längerkettigen linearen Alkylresten einen ähnlichen induktiven Effekt und eine etwas geringere sterische Hinderung beim HAT-Angriff auf. Becker erhielt bei Bestrahlung des reinen Propiophenon-Systems keine isolierbaren Produkte [16], was gegen eine leichtere Propiophenon-PAR-Bildung via  $\alpha$ -C-H-Abstraktion unter seinen Reaktionsbedingungen spricht. Auch wurde bei Phenolzusatz keine Disproportionierung des Propiophenon-Systems beobachtet, sondern nur Propiophenon-Pinakolbildung [16].

- **Weg 7:** Enolformen könnten als O-HAT-Donatoren fungieren, wobei sie in PAR überführt würden [16,97,99,135,139].  
Becker postulierte die Hypothese [16], dass die photochemische Disproportionierung von Acetophenon zu 1,2-Dibenzoyloethan (via PAR) und ACP-Pinakol (via Ketylradikale) erst durch phenol-katalysierte Bildung des O-HAT-Donators ACP-Enol effizient ablaufen könne. Die O-H-Abstraktion aus der Enolform ist auch im Aceton-Fall denkbar [135]; es wird jedoch die Abfangreaktion durch das 1,2-Biradikal hervorgehoben (Oxetanbildung) [23,119,120]. In der Literatur wird allgemein beschrieben, dass bei ansonsten gleicher Situation O-H-Bindungen bessere HAT-Donatoren seien als C-H-Bindungen [97,99]. Allerdings ist die H-Abstraktion von O-H-Bindungen von Alkoholen im Vergleich zur C-H-Abstraktion nicht immer eindeutig begünstigt [140]. Bindungsdissoziationsenergien (RO-H) sind vergleichsweise für Methanol ( $440 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und Phenol ( $356 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) berichtet [53].
- **Weg 8:** PAR könnten als HAT-Akzeptoren wirken, wobei Grundzustands-Ketone gebildet würden [23,113,114,116,117,121,122].
- **Weg 9:** Ketylradikale könnten als HAT-Akzeptoren wirken und zur Alkoholstufe reduziert werden, wobei Hydrole bzw. 1-Phenylbutanol und 1-Phenylethanol gebildet würden [19,24,57-59,61,121,122,141,142].
- **Weg 10:** Ketylradikale könnten als O-HAT-Donatoren agieren, wodurch Grundzustands-Ketone gebildet würden [8,56].
- **Weg 11:** Ketylradikale könnten als C-HAT-Donatoren agieren, wodurch Enolformen gebildet würden (Analogieschluss) [8,23,57-59]. Zwei Ketylradikale könnten disproportionieren („Dismutation“) [127,135]. Acetophenon läge im thermodynamischen Gleichgewicht jedoch nicht nennenswert enolisiert vor [132], und Becker vermutete, dass die photochemische Enolisierung im reinen Acetophenon-System nicht nennenswert auftritt [16,94,131].

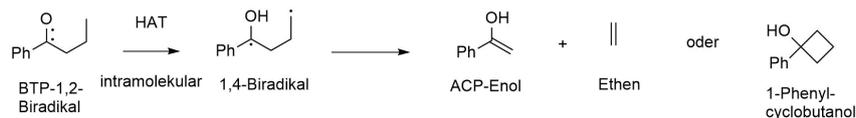
Anregung:



1



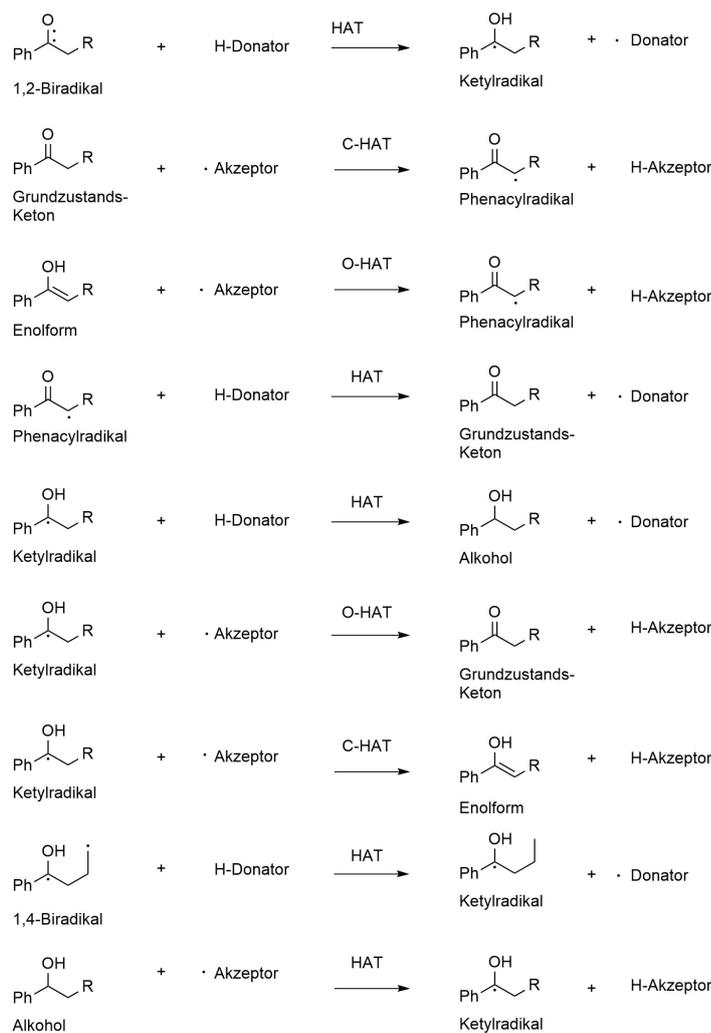
Norrish-Typ-II-Prozess:



Keto-Enol-Tautomerie:



HAT-Schritte:



H-Donator =

Grundzustands-Keton    Enolform

Ketylradikal    Hydrol

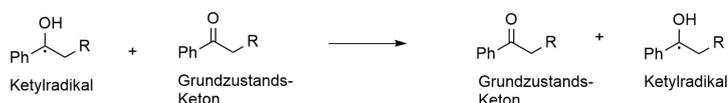
• Akzeptor =

1,2-Biradikal    Phenacylradikal

Ketylradikal    1,4-Biradikal

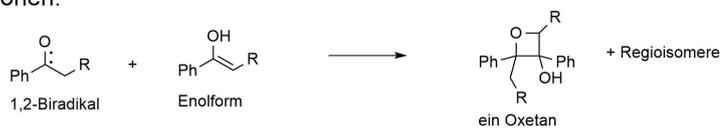
HAT von Ketylradikalen zu Grundzustands-Ketonen ("Ketylradikal-Transfer"):

R = Ethyl, H

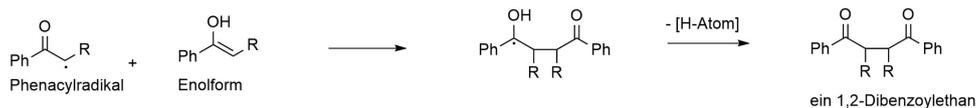


14

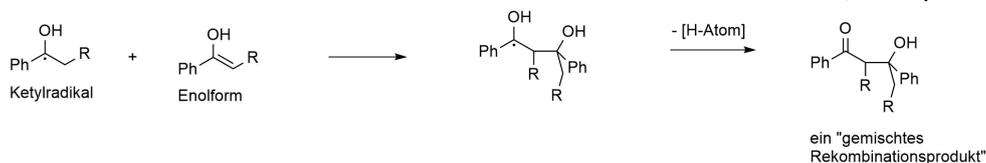
Additionen:



15



16

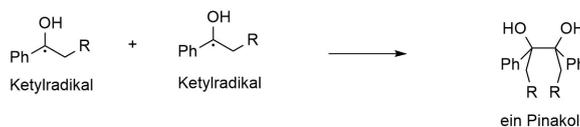


17

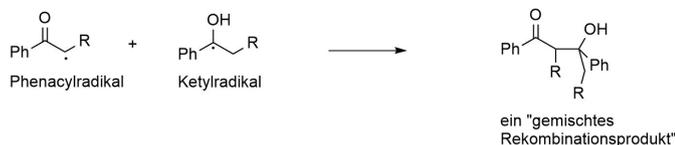
Rekombinationen:



18

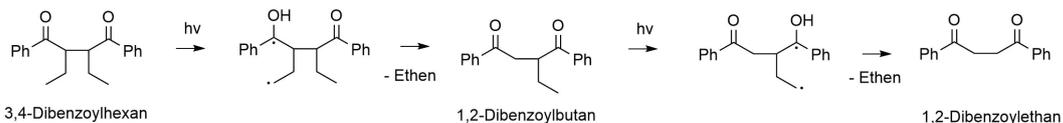


19



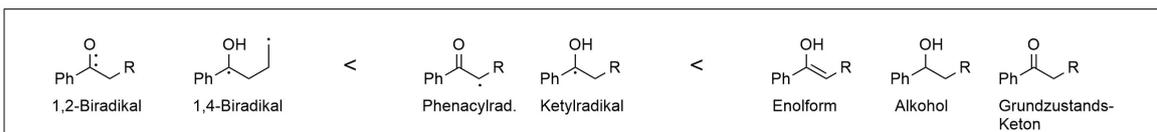
20

via ethylierte 1,2-Dibenzoylthane:



21

Stabilitätsreihenfolge:



Schema 11 (zweiseitig): Abgeleitete radikalische Reaktionsschritte des Butyrophenon-Systems.

Sie sind in Abgrenzung zu PET-, LAT- und katalytischen Schritten als „radikalische Schritte“ bezeichnet bzw. werden unter diese subsummiert. Farblich markiert sind die schließlich zu Acetophenon (grün), zu 1,2-Dibenzoylathan (blau) und zu Pinakolen (braun) führenden Schritte (auch in weiteren Schemata im Folgenden). Dabei beinhalten nicht alle gezeigten Schritte Radikalreaktionen oder radikalische Spezies. (Erläuterungen im Fließtext.) Untenstehend sind die Stabilitäten verschiedener Spezies qualitativ abgeschätzt.

Beim Butyrophenon-System ist Letzteres *a priori* betrachtet möglicherweise nicht ganz identisch, da der Ethylrest an der  $\alpha$ -Position sowohl die  $\alpha$ -C-H-Bindung destabilisieren bzw. radikalisch abstrahierbar machen könnte als auch eine eventuell gebildete Enolform stabilisieren<sup>[132]</sup> könnte. Zur Ketylradikal-Disproportionierung in Konkurrenz zur Ketylradikal-Rekombination (Weg 19, *vide infra*): Zwei Aceton-Ketylradikale können disproportionieren v.a. via C-HAT und nicht via O-HAT<sup>[8,57]</sup>, obwohl die O-H-Bindung im Allgemeinen als bessere HAT-Donatoren angesehen werden<sup>[97,99]</sup>. Der Prozess sei ausreichend schnell gegenüber der Rekombination um abzulaufen<sup>[59]</sup>. Bei Benzophenon-Ketylradikalen sei die O-H-Disproportionierung langsam und energetisch benachteiligt im Vergleich zur Rekombination<sup>[59,143]</sup>. Auch wurde beobachtet, dass im Benzophenon-2-Propanol-System kein Benzhydrol entsteht<sup>[144]</sup>, und es müssten Benzophenon-Ketylradikale erst selbst angeregt werden, um effizient als HAT-Akzeptor gegenüber Ethanol fungieren zu können<sup>[142]</sup>. Die Bestrahlung von Acetophenon in 2-Propanol führt laut Literatur nur zu einem geringen Prozentsatz an Hydrolen („Carbinole“), neben Pinakolen als Hauptprodukte, obwohl dort Aceton-Ketylradikale als HAT-Donatoren vorkommen<sup>[61]</sup>.

- **Weg 12:** BTP-1,4-Biradikale könnten an der 4-Position als HAT-Akzeptoren beteiligt sein, wobei sie in Ketylradikale überführt würden.
- **Weg 13:** Hydrole bzw. Alkohole könnten als HAT-Donatoren fungieren, wobei sie wieder in Ketylradikale konvertiert würden<sup>[2,8,19,22,24,59,60,63,108–110,145–147]</sup>.

HAT von Ketylradikalen zu Grundzustands-Ketonen („Ketylradikal-Transfer“):

- **Weg 14:** Als weiterer Aspekt ist der HAT von Ketylradikalen zu Grundzustands-Ketonen zu betrachten<sup>[8,21,25,59,62–67]</sup>, der generell zwischen Ketylradikalen und Grundzustands-Ketonen relevant sei<sup>[65]</sup>. Dabei wird ein H-Atom vom Ketylradikal-O-Atom auf das Grundzustands-Keton-O-Atom transferiert bzw. „die Ketylradikal-Situation“ übertragen (bezeichnet auch als H-Atom-Metathese-Reaktion<sup>[64]</sup> oder als *exchange reaction*<sup>[63]</sup>). Einerseits wird er beschrieben als rascher sequentieller SET und Proton-Transfer aufgrund des Redoxpotentials bzw. der leichten Oxidierbarkeit von Ketylradikalen<sup>[21,65]</sup>. Andere Autoren nennen einen simultanen Mechanismus<sup>[64,66,67]</sup>, der als zentralen Aspekt eine H-Brücken-Involvierung enthält<sup>[64,66,67]</sup>. Zum einen wird davon ausgegangen<sup>[67]</sup>, dass ein simultaner aber räumlich getrennter „Elektron-Proton-Transfer“<sup>[64,66]</sup> bzw. PCET<sup>[67]</sup> abläuft, der via eines polaren Übergangszustands verliefte („H-gebundener-Komplex“<sup>[67]</sup>). Das Oxidations- und das Reduktionspotential des Ketylradikals und des Grundzustands-Keton scheint eine Relevanz zu besitzen<sup>[63]</sup>. Demeter *et al.*<sup>[64,66]</sup> argumentieren hingegen dafür, dass der H-gebundene-Komplex via eines von Schenck *et al.*<sup>[62]</sup> vorgeschlagenen Mechanismus verläuft (starke H-Brückenbindung ohne Resonanz, langsamer H-Übertrag im Ketylradikal-Grundzustands-Keton-Komplex vom O- zum O-Atom). Kongruent dazu wird der Ketylradikal-Grundzustands-Keton-HAT bei Alkyl-Ketylradikalen nicht als das Ketylradikal-C-H-Atom betreffend beschrieben<sup>[8,21,59,64,66,67]</sup>. Aufgrund der genannten Literatursicht ist von keinem sequentiellen SET und Proton-Transfer<sup>[21,65]</sup> auszugehen, der Zeit für Abfangreaktionen durch weitere Spezies zulässt.

## Additionen:

- **Weg 15:** Keton-1,2-Biradikale könnten an Enolformen via Paternó-Büchi-Reaktion addieren, so dass Oxetanbildung auftritt <sup>[23,58,78,119–121,148]</sup>.
- **Weg 16:** PAR könnten an die elektronenreichen Doppelbindungen von Enolformen addieren, analog zur radikalischen Polymerisation von Styrol <sup>[41,149]</sup> <sup>12</sup> (Acetophenon-Enol kann als 1-Hydroxystyrol aufgefasst werden <sup>[132]</sup>.) bzw. zur allgemeinen Reaktionsweise der Addition von Radikal-Spezies, von Acylradikalen und von PAR an Doppelbindungen <sup>[52,113,115,121,122,148,150–153]</sup>. Das entstandene Ketylradikal könnte dann auf einem der beschriebenen Wege in die Ketoform umwandeln, so dass 1,2-Dibenzoylthane resultierten.
- **Weg 17:** Ketylradikale könnten an Enolformen bzw. Olefinfunktionen addieren <sup>[154–159]</sup>. Das entstandene Ketylradikal könnte auf einem der beschriebenen Wege in die Ketoform umwandeln, so dass „gemischte Rekombinationsprodukte“ entstünden.

## Rekombinationen:

- **Weg 18:** Zwei PAR könnten zu 1,2-Dibenzoylthananen rekombinieren. Für die Dimerisierung zweier Acetophenon-PAR zu 1,2-Dibenzoylthan sind mehrere literaturbekannte Beispiele beschrieben <sup>[16,112–116]</sup>, und die Entsprechung wurde auch beim Aceton-System oder analogen Systemen beobachtet <sup>[23,121,122,126,135]</sup>. Ethyl-substituierte PAR könnten möglicherweise analog zu 1,2-Dibenzoylbutan und 3,4-Dibenzoylhexan kuppeln.
- **Weg 19:** Zwei Ketylradikale könnten zu Pinakolen rekombinieren <sup>[2,8,16,19,21–24,60,63,109,110,133]</sup>.
- **Weg 20:** PAR könnte mit Ketylradikalen zu „gemischten Rekombinationsprodukten“ reagieren <sup>[23,121,122]</sup>. Gemischte Rekombinationsprodukte könnten auch thermisch aus gebildeten Oxetanen entstehen, die geminale O-Atome aufweisen <sup>[23]</sup> (nicht gezeigt). Becker hat bei phenolischer Katalyse der photochemischen Enolisierung bzw. Redox-Dimerisierung von Acetophenon keine gemischten Rekombinationsprodukte beobachtet <sup>[16]</sup>.

## Weg via substituierte 1,2-Dibenzoylthane:

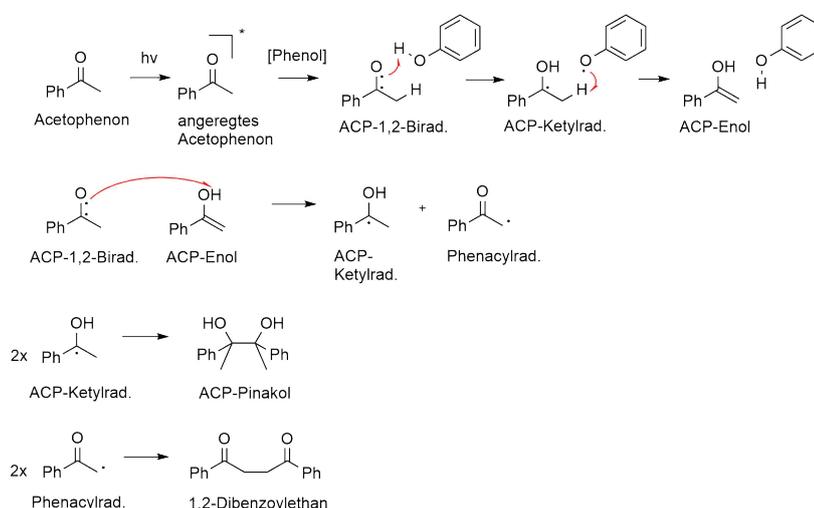
- **Weg 21:** Ethyl-substituierte 1,2-Dibenzoylthane (3,4-Dibenzoylhexan und 1,2-Dibenzoylbutan) könnten via Norrish-Typ-II-Reaktion Ethen abspalten, wodurch nach Tautomerisierung 1,2-Dibenzoylthan gebildet würde <sup>[8,9,19,24]</sup>. Jedoch sind auch andere Reaktionen der Edukte und Intermediate *a priori* sowohl intramolekular als auch intermolekular denkbar ( $\beta$ -Spaltung <sup>[113,117]</sup> mit Phenacylradikalen als radikalischer Abgangsgruppe <sup>[160]</sup>, Oxetanbildung <sup>[24,78,79]</sup>, andere regiochemische Norrish-Typ-II-Fragmentierung und verschiedene Cyclisierungen, nicht gezeigt). Deshalb erscheint der alleinige „zielgerichtete“ Ablauf als eher unwahrscheinlich, obwohl die Norrish-Typ-II-Reaktion bei Butyrophenon zum Hauptprodukt führt.

---

<sup>12</sup> In dieser Arbeit wird der klassische Name „Styrol“ verwendet.

### 2.2.6 Reaktionsverlauf bei Enolisierung von Acetophenon durch alkoholische Katalyse

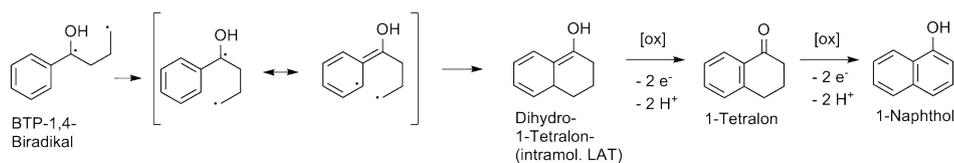
Becker<sup>[16]</sup> beobachtete die Photokonversion von Acetophenon zu 1,2-Dibenzoyloethan und Acetophenon-Pinakol unter phenolischer Katalyse (nun mit einer hohen Ausbeute von 86%) und postulierte ein mechanistisches Geschehen, das eine Enolisierung des Acetophenons durch Phenol bedeutet, gefolgt von einer H-Abstraktion an der O-H-Bindung des ACP-Enols durch ein 1,2-Biradikal (Schema 12). Die resultierenden radikalischen Intermediate (ein Acetophenon-Ketylradikal, ACP-KR, und ein Phenacylradikal, PAR) würden dann analog zur obigen Schilderung rekombinieren zu ACP-Pinakol und 1,2-Dibenzoyloethan, die im 1:1-Verhältnis isoliert wurden<sup>[16]</sup>. Im Vergleich zu den in Phenol-Abwesenheit nur gebildeten Spuren der Produkte würde das intermediär gebildete ACP-Enol somit die entscheidende Vorstufe sein, von welcher aus PAR erst im nennenswerten Ausmaß gebildet werden können unter den Bedingungen der Bestrahlung<sup>[16]</sup>. Barosso *et al.*<sup>[161]</sup> beschreiben einen vergleichbaren Mechanismus, wobei die Enolisierung von Acetophenon durch 1-Phenylethanol bewirkt würde<sup>[161]</sup>.



Schema 12: Von Becker postulierter Reaktionsmechanismus der Bildung von 1,2-Dibenzoyloethan und Acetophenon-Pinakol im Acetophenon-System bei Anwesenheit katalytischer Mengen an Phenol.<sup>[16]</sup>

(Erläuterungen im Fließtext.)

Mit Blick auf das Butyrophenon-System ist 1-Tetralon (auch  $\alpha$ -Tetralon, Abk. Tet) als weiteres Nebenprodukt der photochemischen Umsetzung von Butyrophenon<sup>[2,12]</sup> beschrieben; seine Bildung via der Enol-Form von Dihydro-1-Tetralon wird dabei vermutet<sup>[12]</sup>. Die Dihydro-1-Tetralon-Spezies kann dabei, in Analogie zum Acetophenon- und Benzophenon-System<sup>[22,60,64,66,134,141,142,160,162,163]</sup>, als intramolekulare *Light Absorbing Transient* (LAT) aufgefasst werden. 1-Tetralon wiederum kann photochemisch zu kleinen Anteilen (2%) zu 1-Naphthol umgewandelt werden<sup>[164]</sup>, was die Möglichkeit nicht völlig unplausibel erscheinen lässt, dass 1-Naphthol (als Analogon des Phenols) die Photoenolisierung der 1,2-biradikalischen Acetophenon-Spezies zu Acetophenon-Enol katalysiert (Schema 13).



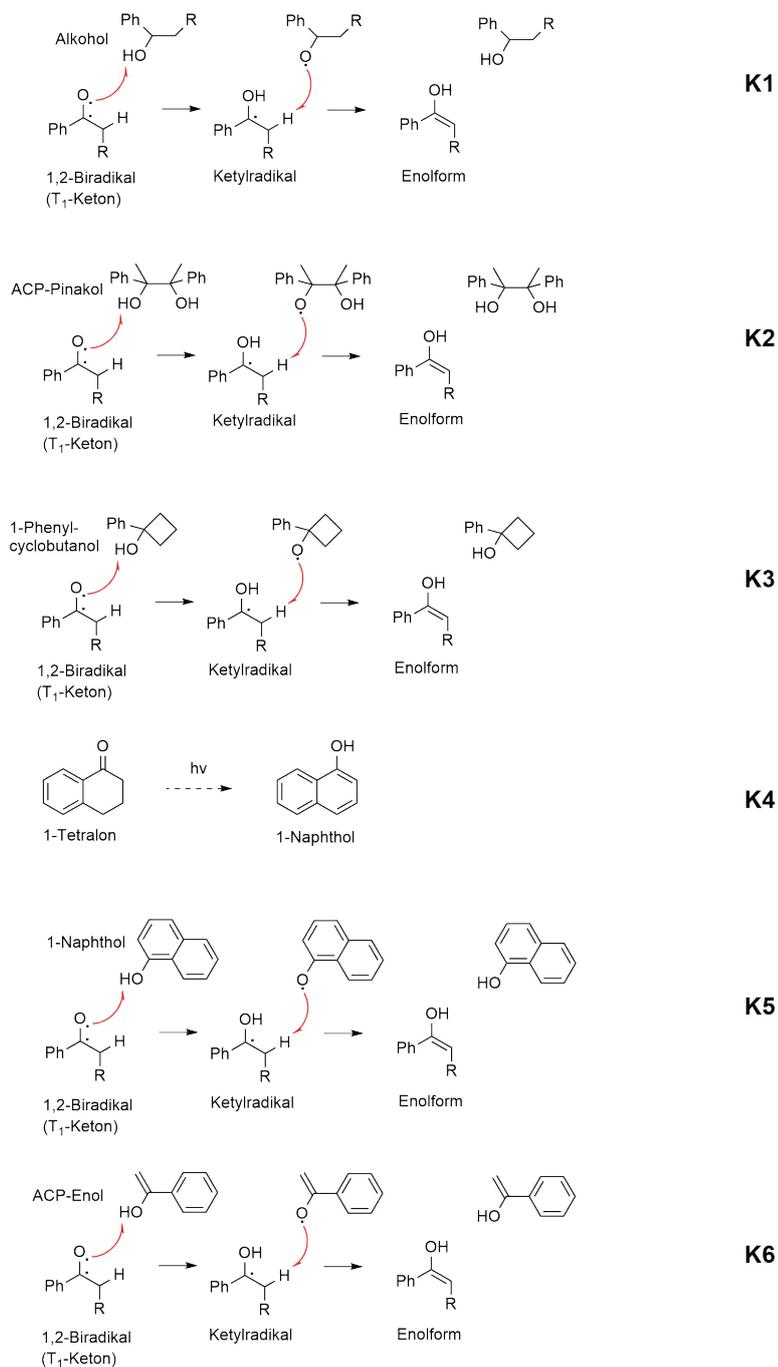
Schema 13: Denkbare Bildungsweg von 1-Tetralon und 1-Naphthol aus dem Butyrophenon-System via Dihydro-1-Tetralon als „intramolekulare LAT-Spezies“.  
[12,164]

(Erläuterungen siehe Fließtext).

Erweitert man auf dieser Basis den Gedankengang bzgl. des Butyrophenon-Systems unter Einbezug weiterer als anwesend zu unterstellender alkoholischer Spezies, darunter auch ACP-Enol selbst, so ergeben sich vor dem Hintergrund der Literatur<sup>[16,161,165]</sup> und allgemeiner Überlegungen dann *a priori* mehrere Prozesse der denkbaren alkohol-vermittelten Photoenolisierung von Butyrophenon oder Acetophenon (Schema 14). Aus Triplett-Butyrophenon oder Triplett-Acetophenon und einem Alkohol könnte dabei die jeweilige Enolform gebildet werden durch zweimaligen sukzessiven *in-cage*-H-Transfer unter Regeneration des Alkohols. Man beachte dabei, dass das Phenol-Katalyse-Postulat Beckers<sup>[16]</sup> jenem von Barosso *et al.*<sup>[161]</sup> insofern entspricht, als dass dasselbe mechanistische Geschehen zugrunde liegt. Im Phenol-Fall ist in der Becker'schen Auffassung des HAT-Geschehens<sup>[16]</sup> davon auszugehen (falls kein anderes mechanistisches Geschehen als ein HAT abläuft<sup>[98]</sup>), dass die H-Abstraktion leichter auftreten kann, da danach eine mesomer besser stabilisiertes Phenoxyradikal aufträte, und somit die Photoenolisierung hier besser ablaufen sollte. Dass Barosso *et al.* die Enolisierung aber auch beim aus 1-Phenylethanol gebildeten Radikal berichten, rechtfertigt die Übertragung des Gedankengangs auch auf tertiäre Alkohole.

- **Weg K1:** Die katalytische Enolisierung könnte im Butyrophenon-System zwischen einem 1,2-Biradikal und 1-Phenylethanol bzw. bzw. 1-Phenylbutanol ablaufen (vgl. auch Weg 9 in Schema 11 auf S.27)<sup>[161]</sup>.
- **Wege K2 und K3:** Im Analogieschluss<sup>[16,161]</sup> wäre die katalytische Enolisierung auch zwischen einem Keton-1,2-Biradikal und den tertiären Alkoholen ACP-Pinakol bzw. 1-Phenylcyclobutanol denkbar (vgl. S.24 zur Photochemie von Butyrophenon).
- **Weg K4:** Aus 1-Tetralon könnten bei Bestrahlung geringe Mengen des Phenol-Analogs 1-Naphthol entstehen<sup>[164]</sup>.
- **Weg K5:** Im Analogieschluss könnte gebildetes 1-Naphthol durch Reaktion mit einem 1,2-Biradikal katalytisch wirken<sup>[12,16,164]</sup>.
- **Weg K6:** Schließlich könnte auch das *in situ* via Norrish-Typ-II-Prozess generierte ACP-Enol selbst als Katalysator gegenüber einem 1,2-Biradikal wirken (Analogieschluss).

R = Ethyl, H



Schema 14: Denkbare katalytische Wege der Enolbildung im Butyrophenon-System.  
[12,16,161,164]

(Erläuterungen siehe Fließtext). Stereochemische Aspekte sind nicht berücksichtigt.

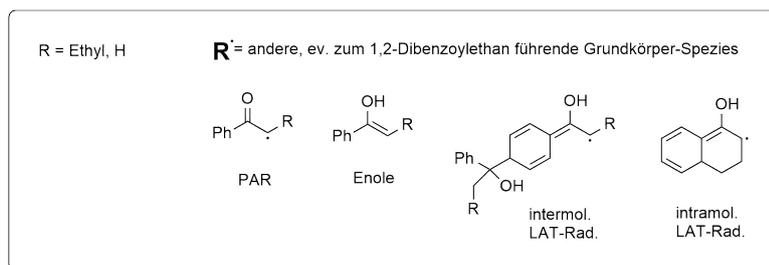
### 2.2.7 Denkbarer Kupplungsweg via *Light Absorbing Transients*

Das literaturbekannte Auftreten von 1-Tetralon als Photoprodukt von Butyrophenon ist ein Indiz für die *Precursor*-Verbindung Dihydro-1-Tetralon<sup>[12]</sup>, die in Analogie zum Acetophenon-<sup>[134]</sup> und zum Benzophenon-Themenkreis<sup>[22,60,64,66,134,141,142,160,162,163,166]</sup> als intramolekulare *Light Absorbing Transient* (LAT) aufgefasst werden kann (vgl. Schema 13 auf S.31). Im Folgenden sind im LAT-Zusammenhang denkbare, zu 1,2-Dibenzoylathanen führende Kupplungswege thematisiert (Schema 15). Als Vorgriff zum Ergebnisteil wurde die 1-Tetralon-Anwesenheit auch im Rahmen dieser Arbeit mittels Massenspektrometrie und HPLC-Aufstockmethodik beobachtet.

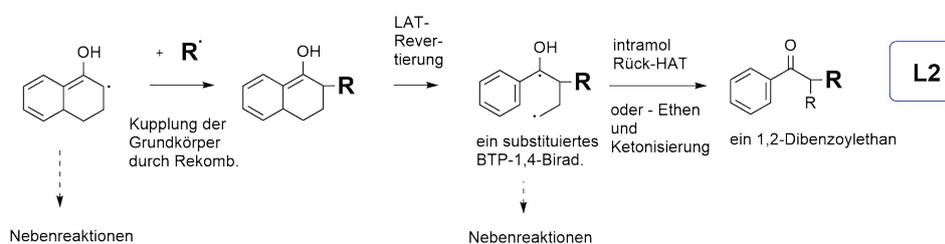
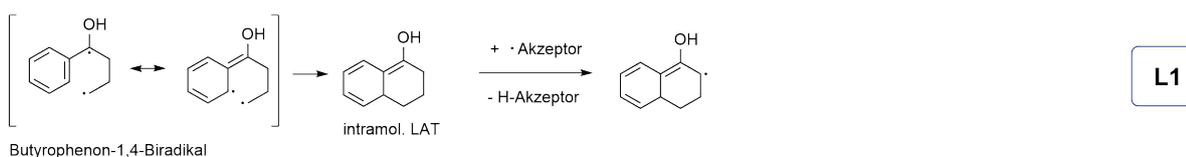
- **Weg L1:** Dihydro-1-Tetralon könnte aus dem im Norrish-Typ-II-Prozess gebildeten BTP-1,4-Biradikal durch intramolekulare Rekombination des endständigen Radikals mit dem zweiten Radikal in der *ortho*-Position des Phenylrings entstehen<sup>[12]</sup>. In der Literatur ist beschrieben, dass aus den von Acetophenon- bzw. Benzophenon-Ketylradikalen gebildeten LATs durch Oxidation bei Sauerstoffzutritt substituierte Acetophenone- bzw. Benzophenone entstehen<sup>[100,142,167–169]</sup> (nicht gezeigt). Auch wird angenommen, dass die Transienten zu den Ketyl-Vorläuferintermediaten zurück-fragmentieren können<sup>[8]</sup>, solange noch keinerlei Oxidation stattgefunden hat<sup>[100,142,167]</sup>, d.h. noch keine energetisch stabile Situation durch Ausbildung von vermehrter Aromatizität bzw. durch Rearomatisierung gebildet wurde (nicht gezeigt). Da LAT-Spezies (beim Benzophenon-Themenkreis) unter Sauerstoffabwesenheit auf Zeitskalen von Stunden bis Tagen stabil sein können<sup>[60,141,162,170]</sup>, wäre denkbar, dass auch die intramolekulare Butyrophenon-LAT als unimolekularer Schritt leicht gebildet wird, und dann ausreichend lange existent ist bzw. sich ausreichend lange anreichert<sup>[141]</sup>, so dass sie im Gesamt-Reaktionsgeschehen involviert sein kann.

Die intramolekulare LAT weist ein „erweitert-allylisches System“ bzw. entsprechende C-H-Bindung an der  $\alpha$ -Position zur Hydroxyfunktion auf, die durch anwesende Radikale abstrahierbar sein könnte<sup>[22,171,172]</sup>, so dass die  $\alpha$ -C-H-Bindung des Moleküls auf diesem Wege geöffnet werden könnte. Zum Vergleich beträgt die Bindungsstärke einer „normalen“ allylischen C-H-Bindung ca.  $362 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[173]</sup>.

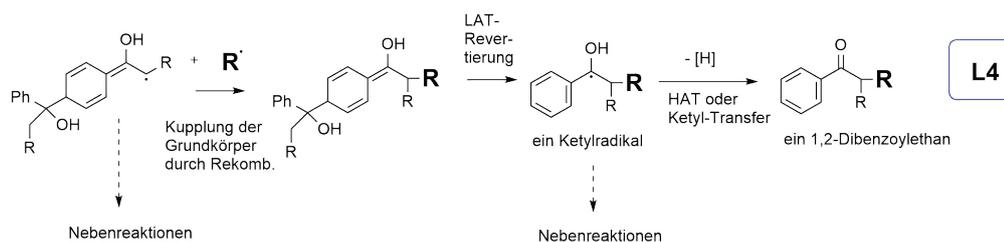
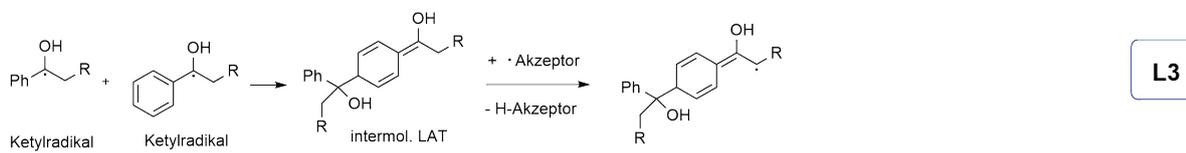
- **Weg L3:** Der gleiche Analogieschluss zum Acetophenon- und Benzophenon-Themenkreis gilt für die Bildung von intermolekularen LATs. Im Acetophenon-System ist davon auszugehen, dass es durch Bestrahlung zu einer (geringen) Bildung von Ketylradikalen und Phenacylradikalen kommt<sup>[16]</sup>. Deshalb könnten LATs auch im Butyrophenon-System gebildet werden durch Rekombination eines Ketylradikals mit einem Phenylring eines zweiten Ketylradikals in der *ortho*- oder *para*-Position (gezeigt an der *para*-Position). Im erweiterten Analogieschluss<sup>[162]</sup> könnte auch ein PAR am Phenylring rekombinieren (nicht gezeigt).



## Intramolekularer LAT-Weg:



## Intermolekularer LAT-Weg:



Schema 15: Vermutete Bildung von LATs und denkbare anschließende Kupplungswege.

[1,8,9,12,21,22,24,73,74,100,134,141,142,162,166,167,171]

(Weitere Referenzen und Erläuterungen im Fließtext.)

Weg L1: Bildung der intramolekularen LAT Dihydro-1-Tetralon und Öffnen deren  $\alpha$ -C-H-Bindung.

Weg L2: Kupplung der resultierenden Spezies mit anderen Grundkörpern und Folgechemie zu 1,2-Dibenzoylathanen.

Weg L3: Bildung intermolekularer LATs und Öffnen deren  $\alpha$ -C-H-Bindung.

Weg L4: Kupplung der resultierenden Spezies mit anderen Grundkörpern und Folgechemie zu 1,2-Dibenzoylathanen.

- **Weg L2 und L4:** Nach H-Atom-Verlust der LAT ist die radikalische Situation im entstehenden Intermediat an mehrere Positionen delokalisiert (mehrere Grenzstrukturen, nicht gezeigt). Am  $\alpha$ -C-Atom könnte eine Kupplung mit anderen Intermediaten auftreten. Das könnte dem System weitere, vom Auftreten von PAR unabhängige Pfade eröffnen zur Kupplung zweier Acetophenon-Grundkörper bzw. zur 1,2-Dibenzoylhexan-Bildung. Jedoch sind Reaktionen aus anderen Positionen ebenfalls denkbar, die zu anderen Produkten bzw. nicht zu zum 1,2-Dibenzoylhexan fragmentierbaren Regioisomeren führen würden (nicht gezeigt).

Intramolekularer Fall (**Weg L2**): Sollte die LAT-Analogie stimmen, dann könnte der betrachtete Grundkörper nach der Kupplung am  $\alpha$ -C-Atom zum 1,4-Biradikal revertieren<sup>[8]</sup> (ohne erneute Absorption eines Photons). Anschließend könnte entweder direkt Ethen abgespalten werden<sup>[1,9,24]</sup>, oder ein intramolekularer Rück-O-HAT zur Ketoform führen<sup>[73,74]</sup>. Je nach Kupplungspartner R könnte durch weitere Reaktionsschritte (Revertierungen, HAT, Additionen, Ketylradikal-Transfer, nicht gezeigt, vgl. Schema 11) 3,4-Dibenzoylhexan, 1,2-Dibenzoylbutan oder direkt 1,2-Dibenzoylhexan entstehen.

Intermolekularer Fall (**Weg L4**): Nach der Kupplung am  $\alpha$ -C-Atom könnte ein Ketylradikal abgespalten werden (LAT-Revertierung)<sup>[8]</sup>, so dass das Kupplungsprodukt ebenfalls als Ketylradikal vorläge. Anschließend könnte durch HAT oder Ketylradikal-Transfer die Ketoform gebildet werden (vgl. Schritte 10 und 14 in Schema 11). Auch hier sind je nach Kupplungspartner R weitere Reaktionsschritte möglich (Revertierungen, HAT, Additionen, Ketylradikal-Transfer, nicht gezeigt, vgl. Schema 11), die zur Bildung von 1,2-Dibenzoylhexanen führen könnten.

Die Abspaltung von Ethen führt zumindest bei Butyrophenon zum Hauptprodukt<sup>[1]</sup>. Jedoch sind Nebenreaktionen denkbar, welche die „zielgerichtete“ Fragmentierung zu 1,2-Dibenzoylhexanen eher unwahrscheinlich erscheinen lassen. Außerdem ist generell fraglich, ob die LATs selbst durch Anregung weiterreagieren<sup>[142]</sup>.

### 2.2.8 Denkbare Kupplungswege via photoinduzierte Elektronentransfer-Schritte

Aus mehreren Gründen bzw. zum Zweck einer relativ hohen experimentellen Freiheit in den Experimentalparametern wurden die Untersuchungen zur 1,2-Dibenzoylathan-Bildung im Rahmen dieser Arbeit im Lösemittel Acetonitril (ACN, Qualität „für die Chromatographie“ mit einem Wassergehalt von max. 0,02%) durchgeführt:

- Es weist eine mittlere Polarität auf, so dass etwaige unbekannte entstehende Spezies mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit in Lösung bleiben und nicht präzipitieren würden.
- ACN ist in allen Mengenverhältnissen mischbar bzw. verdünnbar mit den Laufmitteln der *Reversed Phase-High Pressure Liquid Chromatography* (RP-HPLC).
- Es ist ein häufig in der Photochemie eingesetztes Solvens<sup>[8,48]</sup>, das auch im UVC-Bereich noch relativ lichtdurchlässig ist. Bei den folgenden Wellenlängen weist es die folgenden Transmissionen auf: Bei 313 nm 100% und bei 254 nm 98% Transmission (Schichtdicke jew. 1 cm)<sup>[137]</sup>. Der *cut-off* liegt bei 190 nm<sup>[48]</sup>. Es ist daher davon auszugehen, dass ACN im Rahmen seiner Verwendung in dieser Arbeit (v.a. UVA- und UVB-Nutzung) ein nicht zur Photosensibilisierung befähigtes Lösemittel ist.
- Es weist nur relativ schlecht-radikalisch-abstrahierbare C-H-Bindungen auf<sup>[21,22,102,113,174]</sup>.

*Single Electron Transfer* (SET), die unter Beteiligung eines photochemisch angeregten Reaktionspartners auftreten, werden als *Photoinduced Electron Transfer* (PET) bezeichnet<sup>[89]</sup>. Relativ polare Lösemittel wie Acetonitril wirken sich vorteilhaft aus auf PET-Reaktionen, da sie die Bildung ionischer Intermediate durch Stabilisierung derselben begünstigen<sup>[17,88,93,172,175–178]</sup>. Die Coulomb-Energiebarriere für die Ladungsseparierung bei der Bildung des initialen Radikal-Anion-Radikal-Kation-Paares (aus vormals neutralen Spezies) wird vermindert<sup>[179]</sup>. Deshalb wird ACN typischerweise auch als Lösemittel genutzt, um PET-Reaktionen gewollt zu begünstigen<sup>[8,179]</sup>.

Die 1,2-Dibenzoylathan-Bildung und die hier mitbetrachtete Pinakolbildung (als Vorgriff zum Ergebnisteil) könnte daher auch in PET-Prozessen begründet sein und müsste ebenfalls unter Kupplung jeweils zweier Grundkörper ablaufen. Ein reines Grundzustands-Redox-Geschehen lässt sich ausschließen, da keine der Komponenten (literaturbekannte oder im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärte) als reaktive Oxidationsmittel oder Reduktionsmittel anzusehen sind. Kongruent dazu wurde als Vorgriff zum Ergebnisteil beobachtet, dass sich alle bekannten Komponenten bei Tage andauernder Sauerstoffexposition unverändert verhalten. Sollte ein „ionisches“ Geschehen stattfinden, ist also von einem photoinduzierten ET (PET)<sup>[89]</sup> auszugehen.<sup>13</sup>

<sup>13</sup> Anmerkung: Der Transfer eines Elektrons und eines Protons kann hinsichtlich des zeitlichen und örtlichen Verlaufs auf verschiedene Arten erfolgen: Beide Teilchen können simultan bzw. konzertiert oder sequentiell bzw. schrittweise transferiert werden<sup>[42,180]</sup>. Weitere diesbezügliche Aspekte und Überlegungen, auch zu dem in neuerer Literatur verwendeten Begriff des PCET (*Proton-Coupled Electron Transfer*) als übergeordnete bzw. weitergefasste Kategorie verschiedener HAT-Geschehnisse<sup>[42,181–183]</sup>, sind im Anhang enthalten (vgl. S.240). Dort ist dargelegt, weshalb im Rahmen dieser Arbeit die zwei folgenden „Grenzfälle“ als Vereinfachung (analog zu aktuellen Publikationen<sup>[24,157]</sup>) betrachtet werden:

- Klassische, radikalische H-Atom Transfer (im hiesigen Rahmen bezeichnet als „HAT“), die einen simultanen Transfer von Elektron und Proton von demselben Donator-Atom (bzw. Orbital) zu demselben Akzeptor-Atom (bzw. Orbital) bedeuten<sup>[42,97,183]</sup>. Diese Reaktionsweise wurde in den bisher geschilderten Schritten (vgl. S.19, 21, 24 und 33) betrachtet.
- Photoinduzierte Elektron-Transfer (im hiesigen Rahmen bezeichnet als „PET“), die zum Auftreten von für eine gewisse Zeit existenten radikal-ionischen Intermediaten<sup>[8,19,21,88,89,98,177]</sup> führen.

Allgemein stellt die Klärung der Frage nach PET-Schritten bzw. nach den Details der Abläufe (u.a. von PCET) kein leichtes Unterfangen dar <sup>[21,42,181]</sup>, da konzertierte HATs („radikalische HATs“) und sequentielle HATs experimentell schwierig <sup>[21]</sup> bzw. nicht immer <sup>[42,89]</sup> unterscheidbar sind.

Auf Basis der bekannten Hauptkomponenten des Butyrophenon-Systems wurde abgeschätzt bzw. eingegrenzt, dass das Auftreten von Keton-Radikal-Anionen (gebildet durch Akzeptierung eines Elektrons) und Enol-Radikal-Kationen (gebildet durch Donation eines Elektrons) in kombinatorisch denkbaren primären<sup>[88]</sup> PET-Schritte plausibel sein könnten unter Berücksichtigung folgender Kriterien (vgl. Anhang S.243 ff.):

- Die Donator- bzw. Akzeptorbefähigung der hauptsächlich vorliegenden Spezies in den wechselnden Kombinationen: PETs sind laut Abschätzung exergon zwischen den vorhandenen Keton-Spezies und Enol-Spezies. Dazu wurden Grenzorbtal-Energien unter Zuhilfenahme von Literaturdaten approximiert <sup>[8,137,173,179,184–187]</sup>, da keine Oxidation- und Reduktionspotentiale vorlagen (vgl. S.243 im Anhang). Das Vorgehen ist als eine Näherungsmöglichkeit der Grenzorbtalenergien in der Literatur beschrieben <sup>[8,21,179]</sup> und wurde daher angewendet, obwohl deutliche Abweichungen zu in Lösung bestimmten Werten vorhanden sein können <sup>[8]</sup>. Ketylradikale und PAR werden nicht betrachtet, da Ketylradikale wie geschildert ohnehin SET-Schritte zu Grundzustands-Ketonen auch ohne Anregung eingehen <sup>[21]</sup>, PAR elektronenarmer Spezies schwer oxidierbar seien <sup>[188]</sup>, und Ketylradikale und PAR schon die direkten Vorläuferspezies von 1,2-Dibenzoylathanen und von Pinakolen wären.
- Zu erwartende Konzentration der Spezies: Ist das ausreichend häufige Aufeinandertreffen der Reaktionspartner plausibel? Dagegen sprechen könnten zu geringe Konzentrationen oder zu hohe Konzentrationen eines anderen alternativen PET-Partners, auf den zu treffen wahrscheinlicher ist.
- Führt der betrachtete Schritt oder die betrachtete Spezies nur zu einem „Weitervermitteln“ der angeregten Situation, ohne dass dadurch eine neue Spezies entsteht?
- Erscheint der PET vor dem Literaturhintergrund als möglich?

Ketone als Elektronen-Akzeptoren in PET-Prozessen: Die Reaktion von einfachen bzw. nicht-substituierten aromatischen Ketonen in PET-Prozessen wird in Lehrbüchern gemeinsam mit dem Repertoire der typischen Photoreaktionsweisen dieser Verbindungsklasse genannt <sup>[8,19,179]</sup> und insbesondere der Photoreduktion via klassischem, radikalischen H-Transfer („direkter“ HAT <sup>[183]</sup>) gegenübergestellt <sup>[19]</sup>. Die radikalische Photoreduktion sei der klassische Reaktionstypus <sup>[19]</sup>, und T<sub>1</sub>-Acetophenon ist auch als eine diesen Desaktivierungspfad beschreitende Spezies beschrieben bei Anbieten von HAT-Agenzien <sup>[8,21,107]</sup>. Die Grenzen zwischen H-Abstraktionsmechanismus und PET-Mechanismus seien jedoch fließend <sup>[21]</sup> und auch beim H-Abstraktionsmechanismus werden *Charge-Transfer*-Anteile (CT) diskutiert bzw. *Proton-Coupled Electron Transfer*-Prozesse (PCET) zusammen mit Unterscheidungsmöglichkeiten genannt <sup>[21,42,189]</sup>. Das Auftreten von PET-Prozessen kann von verschiedenen Parametern abhängen, darunter vom Anregungstyp <sup>[21]</sup> bzw. vom Charakter des T<sub>1</sub>-Zustands ( $n\pi^*$  oder  $\pi\pi^*$ ) <sup>[42]</sup>, vom Oxidationspotential des Reduktionsmittels <sup>[21]</sup> oder vom Solvens <sup>[17,88,90,93]</sup>. Obwohl die Literaturinformationen <sup>[3,8,19,24,98,99,108,183,190,191]</sup> (Auswahl, vgl. S.240 ff. im Anhang inkl. weiterer dort im Rahmen detaillierterer Erörterungen genannten Referenzen) vorwiegend auf radikalische HAT-Prozesse hindeuten, werden PET-Prozesse bei H-Transfer im Solvens Acetonitril im Rahmen dieser Arbeit nicht *a priori* ausgeschlossen, da das Lösemittel explizit

auch zum Provozieren von PET-Effekten genutzt wird<sup>[179]</sup>. Wenn primäre<sup>[88]</sup> PET-Prozesse ablaufen, so können Ketone in elektronisch angeregten Zuständen gegenüber anwesenden Alkenen, Aromaten und Alkoholen als effiziente Elektron-Akzeptoren fungieren und dabei in Radikal-Anionen überführt werden<sup>[179]</sup>. Daraufgehend sind verschiedene Konsekutiv-Reaktionsweisen („sekundäre PET-Schritte“<sup>[88]</sup>) beschrieben, die abhängig von der individuellen molekularen Struktur möglich sein können: Kupplungen, Reduktionen, Cyclisierungen und Fragmentierungen<sup>[179]</sup>. Das Radikal-Anion kann protoniert werden<sup>[19,21,88,91,92,179]</sup>.

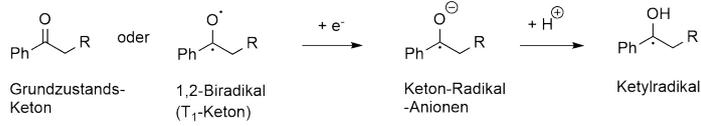
Styrole als Elektronen-Donatoren in PET-Prozessen: Bei Olefinen sind PET-Reaktionen bekannt, in denen die  $\pi$ -Bindung durch PET zu einem Akzeptor in ein Radikal-Kation überführt wird, wobei entweder ein angeregter Akzeptor mit dem Grundzustands-Olefin als Donator oder ein Grundzustands-Akzeptor mit einem elektronisch angeregten Olefin als angeregter Donator den primären<sup>[88]</sup> PET vollzieht<sup>[8,179]</sup>. Da ACP-Enol (als elektronenreiches Olefin bzw. als 1-Hydroxystyrol) im System vorliegen muss gemäß des Paradigmas der Norrish-Typ-II-Reaktion<sup>[1,2,7,8,10,75,76,94,192–195]</sup>, so kann auch vermutet werden, dass ACP-Enol via PET oxidiert werden kann. Es erscheint plausibel, dass ein nach Elektron-Verlust gebildetes Radikal-Kation in einem vormals (durch den +M-Effekt der Hydroxyfunktion) elektronenreichen Olefin relativ gut stabilisiert werden kann. Radikal-Kationen von Enol-Spezies sind in der Literatur beschrieben<sup>[196]</sup>. Typische Folgereaktionen von aus Olefinen gebildeten Radikal-Kationen („sekundäre PET-Schritte“<sup>[88]</sup>) können sein: Geometrische Isomerisierung, Addition an Nucleophile, Dimerisierung und intramolekulare Cyclisierung<sup>[8,197]</sup> (siehe auch dortige Referenzen). Auch können Radikal-Kationen Protonen an einen Akzeptor (als ein Haupt-Reaktionspfad) abgeben, da ihre Acidität deutlich erhöht ist<sup>[8,198–204]</sup>. Andere Quellen nennen, dass Rück-Elektron-Transfer oft rascher ablaufen würde<sup>[188]</sup>.

Sich ergebende denkbare PET-Wege: (Schema 16) Die aus den PET-Überlegungen resultierenden, möglicherweise plausiblen und deshalb denkbaren Bildungswege von 1,2-Dibenzoylathanen bzw. PAR (blau markiert) und von Pinakolen bzw. Ketylradikalen (braun markiert) sind in Schema 16 gezeigt. (Als weitere Vereinfachung erfolgt keine strikte Betrachtung bzw. Unterscheidung der Konzepte *in-cage*-Schritte, Kontakt-Ionen-Paar, solvens-separierte Ionenpaare, freien Radikalen etc.<sup>[8,88,175,177,205,206]</sup>).

- **Weg P1:** Grundzustands-Ketone oder angeregte Ketone könnten durch Akzeptierung eines Elektrons Keton-Radikal-Anionen bilden. Nach Protonierung würden dabei Ketylradikale entstehen, die zu Pinakolspezies rekombinieren könnten.<sup>[8,19,21,88,90–92]</sup>
- **Weg P2:** Grundzustands-Enole oder angeregte Enole könnten durch Elektronenabgabe Enol-Radikal-Kationen bilden<sup>[8]</sup>. Sukzessive könnte dann durch Proton-Transfer<sup>[188]</sup> (vgl. auch oben) PAR-Spezies generiert werden (allerdings läuft häufig Rück-Elektron-Transfer rascher ab<sup>[188]</sup>).
- **Weg P3:** Durch nucleophilen Angriff<sup>[179,188]</sup> eines Enols<sup>[41]</sup> an ein Enol-Radikal-Kation (Reaktionsweise „als Kation“<sup>[8]</sup>) könnten zwei Grundkörper kuppeln, und sukzessive durch HAT bzw. Ketylradikal-Transfer und Protonen-Transfer zu 1,2-Dibenzoylathanen desaktivieren.
- **Weg P4:** Durch Radikal-Rekombination eines Enol-Radikal-Kations (Reaktionsweise „als Radikal“<sup>[8,188]</sup>) mit einem Phenacylradikal könnten vermutlich ebenfalls zwei Grundkörper kuppeln und danach via Protonenabgabe zu 1,2-Dibenzoylathanen desaktivieren.

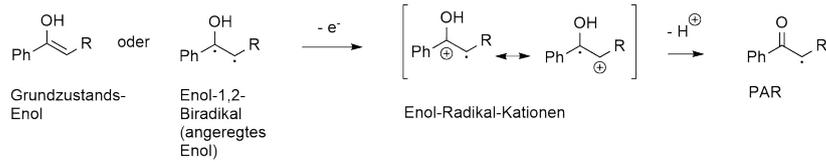
R = Ethyl, H

PET-Weg via Keton-Radikal-Anion:

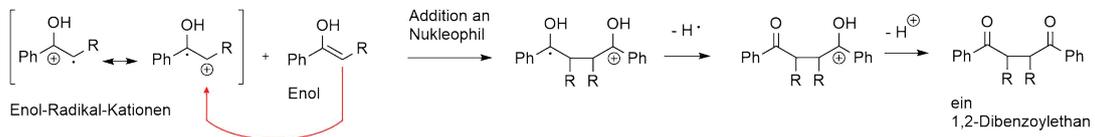


P1

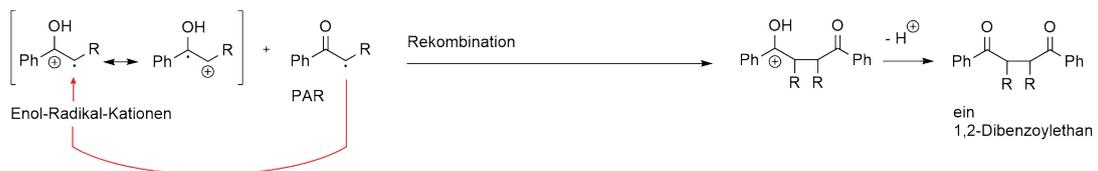
PET-Wege via Enol-Radikal-Kation:



P2



P3



P4

Schema 16: Zur 1,2-Dibenzoyloethan- und Pinakolbildung führende denkbare PET-Wege.

[8,19,21,88,91,92,179,188]

(Erläuterungen im Fließtext.) Bei den Wegen P1 und P2 ist das bereits oben Diskutierte impliziert, dass nämlich Phenacylradikale zu 1,2-Dibenzoyloethanen und Ketylradikale zu Pinakolen weiterreagieren können.

## 3 Ergebnis-Teil

### 3.1 Komponenten des Butyrophenon-Systems - Isolation, Charakterisierung, Bilanzierung und Bildungsvorschläge

Die literaturbekannten (vgl. theoretischer Teil) und weitere, als Ergebnisse der vorliegenden Arbeit beobachteten Komponenten des Butyrophenon-Systems sind des Überblicks halber zunächst zusammenfassend in Abbildung 1 gezeigt.

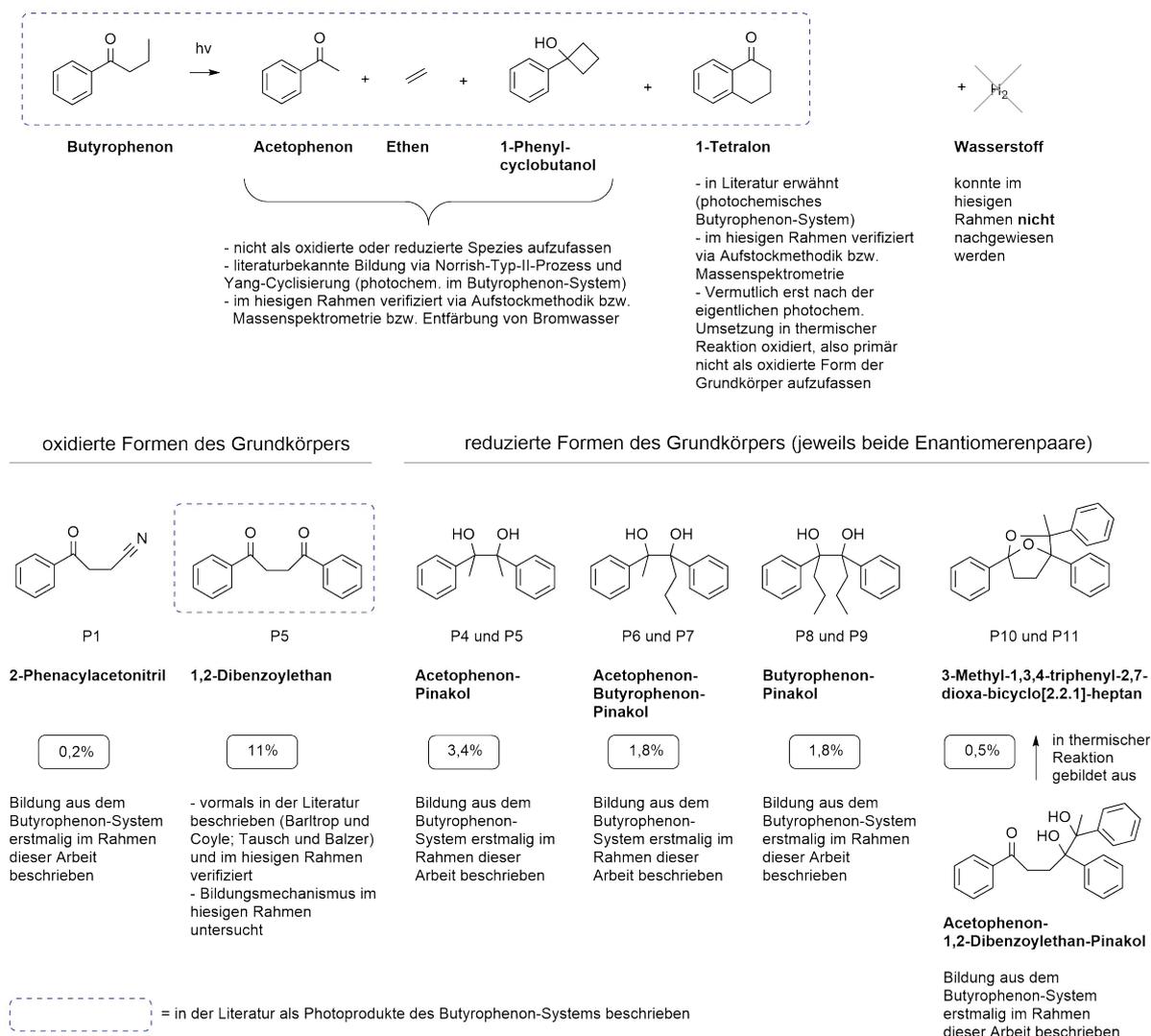


Abbildung 2: Überblick über die Komponenten des Butyrophenon-Systems.

Literaturbekannte Komponenten <sup>[1,17,18]</sup> (vgl. auch den theoretischen Teil für weitere Referenzen) sind blau-gestrichelt-umrahmt gezeigt. Es wurde eine Einteilung hinsichtlich oxidierten, reduzierten und weiterer Komponenten vorgenommen. Wasserstoff konnte in der Gasphase über der Reaktionsmischung nicht nachgewiesen werden, weshalb er durchgestrichen gezeigt ist (vgl. S.50). Die Bezeichnungen P1-P11 beziehen sich auf die Fraktionierung durch Chromatographie zur Isolation der Komponenten und wird durchgehend in dieser Arbeit genutzt (vgl. S.178 ff.). Teilweise sind gravimetrisch bestimmte Produktmengen bzgl. des Grundkörpereinsatzes prozentual angegeben (weitere Erläuterungen im Fließtext).

Hinsichtlich der Massen- bzw. H-Atombilanz im Wechselspiel der H-Transfer-Reaktionen ergibt sich ein kongruentes Bild: Die intermolekular gebildeten Komponenten sind eingeteilt in oxidierte und reduzierte Formen der Grundkörper<sup>14</sup>. 1,2-Dibenzoylathan und 2-Phenacylacetonitril sind oxidierte Formen des Acetophenon-Grundkörpers, da vor der Kupplung pro Grundkörper jeweils eine H-Atom-Abgabe (d.h. formale Oxidation) stattfand. Die Bildung der Pinakolspezies ist vor der Kupplung mit einer H-Atom-Aufnahme (d.h. einer formalen Reduktion) der Grundkörper verbunden. Darunter fallen auch die gefundenen bicyclischen Strukturen, da sie auf eine sekundärphotochemische Pinakolisierung einer der beiden Keto-Gruppen des gebildeten 1,2-Dibenzoylathans zurückgeführt werden.

Die Fragmentierung zu Acetophenon und Ethen und die Yang-Cyclisierung sind mit keinem intermolekularen H-Transfer verbunden und werden daher nicht eingeteilt in oxidierte bzw. reduzierte Formen. Auch 1-Tetralon wird nicht zur oxidierten Kategorie zugeordnet, da der angenommene *Precursor* im Rahmen der LAT-Analogie (intramolekulare Butyrophenon-LAT, vgl. S.31 ff.) nach Bestrahlungsende vermutlich in einer thermischen Reaktion oxidiert wird<sup>[2,100,142,167–169]</sup>.

Allgemein waren mehrere Limitationen aufgrund der Rahmenbedingungen dieser Arbeit vorhanden, vgl. Fußnote<sup>15</sup>.

---

<sup>14</sup> Anmerkung: Als „Grundkörper“ wird im Rahmen dieser Arbeit jenes sich von Acetophenon ableitende Grundfragment bezeichnet, das jeweils aus Carbonyl-O, Carbonyl-C, Phenylring,  $\alpha$ -C-Atom und den entsprechenden H-Atomen besteht.

<sup>15</sup> Anmerkungen zu den verfügbaren Ressourcen, den Rahmenbedingungen und zu den vorgenommenen qualitativen Vergleichen: Aufgrund der Rahmenbedingungen wurden die im Folgenden geschilderten Limitationen in Kauf genommen, und es ergab sich die Notwendigkeit eines oft qualitativen Vorgehens:

- Es waren keine chiralen Trennsäulen verfügbar, weshalb keine Enantiomeren-Trennung erfolgte und die Komponenten in dieser Arbeit jeweils als Enantiomerenpaare betrachtet werden.
- Es war keine Blitzlicht-Photolyse-Apparatur verfügbar, weshalb keine zeitaufgelöste Transienten-Beobachtung unternommen werden konnte.
- Aus Ressourcengründen (Kosten und Messzeit) wurden einige Produktisolationen nicht reproduziert bzw. wurden oft Produkt-Kleinstmengen erhalten und untersucht, weshalb mehrere Strukturen auf Basis der verfügbaren Informationen vermutet werden, was jeweils gekennzeichnet ist.
- Es waren keine Geräte zur Messung der Bestrahlungsstärke verfügbar, weshalb die genutzten Lichtquellen hinsichtlich ihrer emittierten Lichtintensitäten qualitativ eingeteilt wurden (vgl. S.65 ff.).
- Die HPLC-Ressourcen wurden von verschiedenen Nutzern verwendet (Zeitfenster, Lampen-Betriebsstunden), weshalb die Signalintensitäten der betrachteten Fraktionen betrachtet und oft qualitative Schlussfolgerungen gezogen wurden bzw. auf eine exakte externe Kalibration verzichtet wurde.
- Kostengründe: Beispielsweise wurden bei Gegendruckaufbau und nach fehlgeschlagener Regeneration von HPLC-Säulen keine neuen Säulen bestellt, sondern bei geringeren Volumenströmen gemessen. Dies hat Einflüsse auf die Signalgrößen.
- Aus Zeit- und Kostengründen wurde als Lösemittel für die photochemischen Umsetzungen Acetonitril der Qualität „für die Chromatographie“ ( $\geq 99,9\%$ ,  $H_2O \leq 0,02\%$ ) (vgl. Chemikalien und Labormaterial S.172), sofern nichts anderes angegeben ist.
- Die genutzten Analysenwaagen wiesen folgende Genauigkeiten bzw. Herstellerangaben auf: Ablesbarkeit 0,1 mg, Reproduzierbarkeit  $\pm 0,1$  mg, Linearität  $\pm 0,2$  mg.

### 3.1.1 Erarbeitung eines analytischen Trennsystems

Durch erste Versuche fiel auf, dass die Bestrahlung von Butyrophenon (0,05 M in Acetonitril) zu weiteren als nur den bisher literaturbekannten Produkten führt. Die literaturbekannten Komponenten wurden mit der Aufstock-Methode bzw. durch Retentionszeitenvergleich mit käuflich erworbenen authentischen Molekülen als Referenzen zugeordnet. Zur Untersuchung der Komponenten des Butyrophenon-Systems wurde deshalb ein analytisches HPLC-Trennsystem erarbeitet, das alle bei 200 nm-Detektor-Einstellung beobachtbaren Fraktionen zufriedenstellend separierte. Dazu wurde ein Säulen-Tandem, bestehend aus zwei *Reversed-Phase*-Trennsäulen, und eine isokratisch beginnende Methanol-Wasser-Gradienten-Methode genutzt<sup>[207]</sup> (vgl. S.176). Ein exemplarisches Chromatogramm ist in Abbildung 3 gezeigt. Die Komponenten sind den jeweiligen Signalen zugeordnet, wobei bei chiralen Verbindungen jeweils zwei Fraktionen auftreten, die sich zueinander diastereomer verhalten. Die literaturbekannten Komponenten wurden auch bei diesem Trennsystem mit der Aufstock-Methode bzw. durch Retentionszeitenvergleich mit käuflich erworbenen authentischen Molekülen als Referenzen zugeordnet.

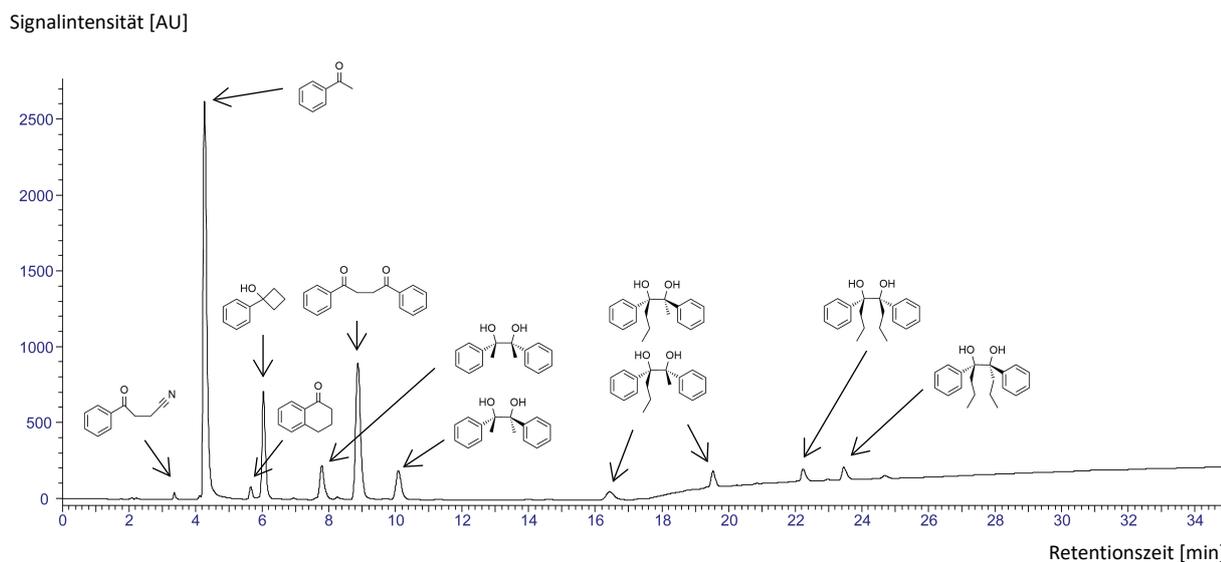


Abbildung 3: Das analytische Chromatogramm eines präparativen Ansatzes nach vollständigem Butyrophenon-Umsatz.<sup>16</sup> (Eintrag Nr. 4 der Clusteranalyse, vgl. S.62, „Reihe U“.)<sup>17</sup> Die geringen Mengen ACP-1,2-DBZE-Pinakol (P10 und P11) führen zu keinen erkennbaren Peaks. Die Signale von 2-Phenacylacetonitril (P1) und von 1-Tetralon sind ebenfalls sehr gering ausgeprägt. (Weitere Informationen im Fließtext.)

#### <sup>16</sup> Anmerkungen:

- Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Angabe der Einheiten der Detektorsignale die Bezeichnung „[AU]“ (*arbitrary units*) verwendet, wobei im Fall des analytischen Trennsystems für das Butyrophenon-System (vgl. S.176) eine AU einem mV s entspricht.
- Stereoisomere, die sich zueinander enantiomer verhalten, konnten nicht separiert werden (keine chiralen Trennsäulen). Deshalb werden Enantiomerenpaare betrachtet. Wenn Stereokonfigurationen in Abbildungen und Schemata gezeigt sind, wird eines von beiden Enantiomeren exemplarisch für beide Enantiomere gezeigt.
- Die Auswertung und Erzeugung von Chromatogramm-Abbildungen wurde (bis auf wenige Ausnahmen) mittels des Programms Totalchrom Version 6.3.4 (Firma PerkinElmer) vorgenommen.

<sup>17</sup> In dieser Arbeit werden zum Zweck der Zuordbarkeit einige Bezeichnungen beibehalten bzw. genannt, die ursprünglich für Proben, Fraktionen, Experimente, Ansätze und Messreihen vergeben wurden, bspw. „Reihe U“, „Messung 79872“ oder „Axx-yy-zz“. Es erfolgt jeweils keine Erklärung der Bedeutung der Bezeichnungen selbst.

### 3.1.2 Erarbeitung eines präparativen Trennsystems

Ausgehend vom analytischen Trennsystem wurde ein präparatives Chromatographie-Trennsystem für das Butyrophenon-System erarbeitet (vgl. S.178), womit die nicht-flüchtigen Komponenten des Butyrophenon-Systems isoliert wurden. Die Fraktionen mehrerer präparativer Trennungen wurden dazu vereinigt. Im Folgenden wird sich auf diese Experimentalreihe und ihre Fraktionen P1-P11 bezogen, wenn nichts anderes angemerkt ist (vgl. S.178, Ansatz 1, A10-07-18, „Reihe U“). Alle isolierten Komponenten wurden mittels des analytischen Trennsystems gemessen. Sie sind in qualitativen Verhältnissen untereinander in Abbildung 4 überlagert gezeigt.

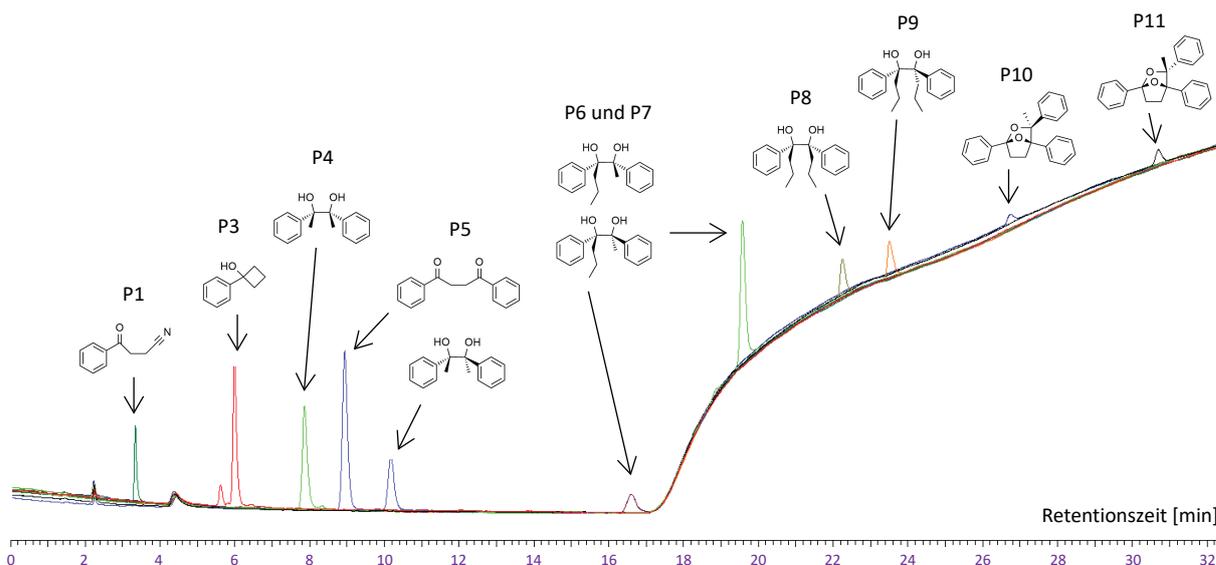


Abbildung 4: Überlagerung der Signale der isolierten Komponenten des Butyrophenon-Systems in analytischen Chromatogrammen. P3 wurde aufgrund zu geringer Mengen nicht charakterisiert, jedoch via Aufstockmethodik der literaturbekannten Komponente 1-Phenylcyclobutanol zugeordnet. Die Fraktion P5 ist ein Gemisch aus 1,2-Dibenzoylethan und einem ACP-Pinakol-Stereoisomerenpaar. Bei den Fraktionen P6 und P7 konnte die Zuordnung zu den Stereoisomeren nicht eindeutig vorgenommen werden (vgl. S.189). Signalintensitäten sind in dieser Abbildung ohne Aussage, da sie durch rasch-pipettierte, willkürliche Verdünnung im (zur Reinheitskontrolle der jeweiligen Fraktionen) entstanden sind. Deshalb ist keine Ordinate (in [AU]) gezeigt.

Die Fraktion P3 wurde dem Yang-Cyclisierungsprodukt 1-Phenylcyclobutanol via Aufstock-Methodik zugeordnet. Aus unbekanntem Gründen konnte sie nicht in ausreichenden Mengen zur Charakterisierung erhalten werden. Vermutlich ist die Verbindung zu flüchtig und ging während der Isolation größtenteils verloren. Aufgrund des Fokus dieser Arbeit auf die noch unbekanntem Komponenten wurde die Isolation und Charakterisierung größerer Mengen der Fraktion P3 nicht verfolgt. Die Fraktion P5 ist ein Gemisch aus 1,2-Dibenzoylethan und der später-eluierenden ACP-Pinakol-Fraktion (vgl. S.186), beide Komponenten im Gemisch konnten spektroskopisch charakterisiert werden. In einem zweiten präparativen Trennungsexperiment wurde 1,2-Dibenzoylethan rein erhalten und charakterisiert (vgl. S.186 ff.).

### 3.1.3 2-Phenacylacetonitril (Fraktion P1)

Die Struktur der Verbindung P1 konnte als 2-Phenacylacetonitril aufgeklärt werden (vgl. S.180 ff.). Die Verbindung wurde nicht ganz rein isoliert. Mehrere Signale in MS-<sup>18</sup> und IR-Spektren sind mit dem Strukturvorschlag im Einklang; andere sind jedoch nicht durch die vorgeschlagene Struktur erklärbar und sind vermutlich auf die Verunreinigungen zurückzuführen. Die eindeutige Zuordnung (NMR- und MS-ESI-Spektren) der Hauptkomponente konnte deshalb (neben dem Literaturdatenvergleich<sup>[210]</sup>) durch Vergleich der Spektren mit jenen einer käuflich erworbenen Referenz vorgenommen werden.

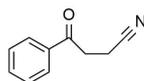


Abbildung 5: 2-Phenacylacetonitril

Zur Klärung des Bildungswegs von 2-Phenacylacetonitril war fraglich, ob gebildetes 1,2-Dibenzoyloethan nach Anregung homolytisch zerfallen kann zu zwei Phenacylradikalen (PAR) via  $\beta$ -Spaltung<sup>[113,117,160]</sup>, und diese Phenacylradikale danach von Acetonitril-Radikalen abgefangen würden: Bei Bestrahlung von 1,2-Dibenzoyloethan in Acetonitril (im Mikromaßstab für jeweils drei Stunden mittels UVB bzw. UVC (vgl. S.98) wurde keine Fraktion mit einer zu 2-Phenacylacetonitril passenden Retentionszeit gefunden (Abbildung 6). Obwohl 2-Phenacylacetonitril mittels einer Flussrate von  $0,9 \text{ mL min}^{-1}$  chromatographiert wurde, eluierte es früher als das unbekannte Photoprodukt des 1,2-Dibenzoyloethans. Man beachte auch die Signalverhältnisse zwischen den früher-eluierenden Signalen und dem abgeschnittenen und breiten 1,2-Dibenzoyloethan-Peak. 1,2-Dibenzoyloethan wurde *de facto* nicht umgesetzt.

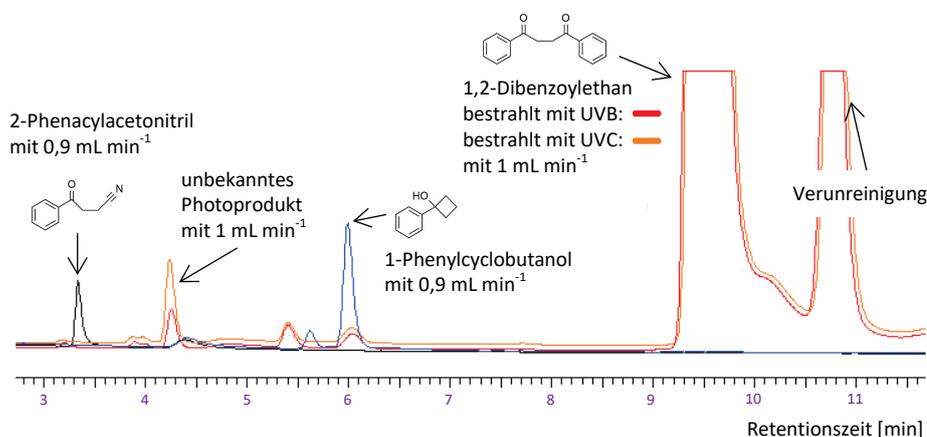
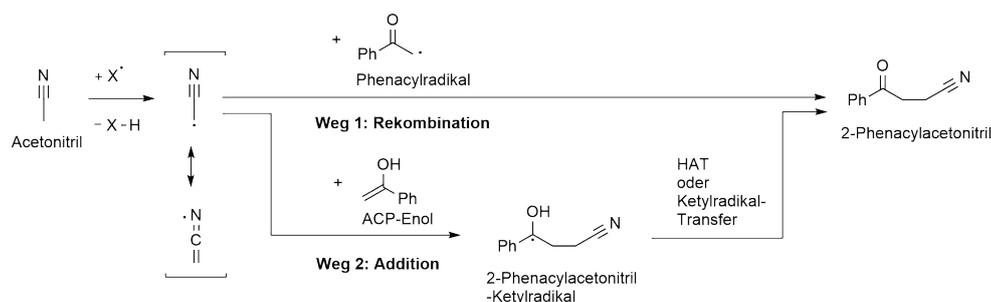


Abbildung 6: Überlagerte Chromatogramme von bestrahltem 1,2-Dibenzoyloethan, unbestrahltem 2-Phenacylacetonitril und unbestrahltem 1-Phenylcyclobutanol.

Gezeigt ist ein Ausschnitt aus den überlagerten Chromatogrammen von 1,2-Dibenzoyloethan (für jeweils drei Stunden in ACN bestrahlt, chromatographiert bei  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ), isoliertem 2-Phenacylacetonitril (chromatographiert bei  $0,9 \text{ mL min}^{-1}$ ) und käuflich erworbenem 1-Phenylcyclobutanol zur Einordnung der Retentionszeiten (chromatographiert bei  $0,9 \text{ mL min}^{-1}$ ). Da Ausschnitte betrachtet werden ist die Ordinate (in [AU]) nicht gezeigt. (Erläuterungen im Fließtext.)

<sup>18</sup> Anmerkungen: Massenspektrometrische Daten und Abbildungen wurden teilweise mittels der Programme mMass<sup>[208]</sup> (<http://www.mmass.org/>, zuletzt aufgerufen am 12.02.2020) und ChemCalc<sup>[209]</sup> (<http://www.chemcalc.org>, zuletzt aufgerufen am 12.02.2020) ausgewertet bzw. erzeugt. Andere wurden als .pdf- oder .xlsx-Dateien von der MS-Abteilung der TU Darmstadt zur Verfügung gestellt.

Vorgeschlagener Bildungsweg: In der Literatur ist beschrieben, dass die  $\alpha$ -C-H-Bindungen von Acetonitril radikalisch geöffnet werden kann durch radikalische H-Abstraktion, wodurch Acetonitril-Radikale entstehen<sup>[101–103]</sup>. Dies ist eine Analogie zum Aceton-Molekül (Nitrilfunktion als Carbonylgruppen-Analogen). Eine direkte photochemische  $\alpha$ -C-H-Abstraktion, wie von Tausch und Balzer vermutet<sup>[17,18]</sup>, ist also auch bei diesem Analogon beschrieben. Vor diesem Hintergrund wird die gefundene Komponente 2-Phenacylacetonitril vermutlich auf einem oder auf beiden der folgenden vorgeschlagenen Wege gebildet (Schema 17).



Schema 17: Vorgeschlagene Bildungsmöglichkeiten von 2-Phenacylacetonitril.  
[101–103]

Weg 1: Bildung durch Radikal-Rekombination zwischen einem Phenacylradikal und einem Acetonitril-Radikal.

Weg 2: Bildung durch Radikal-Addition an intermediär auftretendes Acetophenon-Enol.

Durch H-Abstraktion (von der 2-Position des Acetonitrils) durch ein reaktives Radikal (vermutlich das O-Atom eines Keton-1,2-Biradikals) wird ein ACN-Radikal gebildet. Das ACN-Radikal könnte anschließend entweder mit einem im System intermediär vorliegenden Phenacylradikal rekombinieren<sup>[23,112–117]</sup>, oder durch Addition an die Doppelbindung eines Acetophenon-Enol-Äquivalents<sup>[52,113,115,121,122,148,150–153]</sup> und sukzessiven H-Atom-Verlust (via HAT oder Ketylradikal-Transfer) 2-Phenacylacetonitril bilden. Die zweite Möglichkeit erscheint plausibler, da ACP-Enol-Intermediate eine deutlich längere Lebensdauer aufweisen als radikalische Intermediate<sup>[7,94]</sup> (vgl. auch die Abschätzung S.247 im Anhang). Die Rekombination wäre ein weiteres Indiz für das Auftreten von Phenacylradikalen (neben der Bildung von 1,2-Dibenzoylathan selbst<sup>[113–117]</sup>). Die Addition wäre ein Hinweis für das literaturbekannte<sup>[7]</sup> Vorhandensein von Acetophenon-Enol.

Ausgeschlossene Möglichkeiten: Auch eine direkte photochemische Anregung mit Wellenlängen kleiner 254 nm ist beschrieben, die zur unimolekularen Bildung von Acetonitril-Radikalen führt<sup>[103]</sup>. Licht kürzerer Wellenlängen als 254 nm wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet. Weitere Kupplungsmöglichkeiten werden ausgeschlossen, da sie weder via PET noch via ionischer Geschehen plausibel sind: Es ist davon auszugehen, dass die Nitrilfunktion nicht thermisch nennenswert enolisiert bzw. nicht in ihrer Ketenimin-Form vorliegt<sup>[41,211,212]</sup>. Das Auftreten der Ketenimin-Form im thermischen Gleichgewicht könnte möglicherweise (und hoch-spekulativ, da radikalische Additionen an Ketenimine noch kaum untersucht sind<sup>[213]</sup>) die Frage nach einem analogen Verhalten der radikalischen Addition von PAR an die C=C-Bindung des Ketenimins aufwerfen. Dies wird ausgeschlossen. Ein Involviertsein von Acetonitril in Photoreaktionen via PET-Schritte wird im Zusammenhang mit der „Photo-NOCAS-Reaktion“<sup>[214]</sup> beschrieben, wobei Acetonitril über das N-Atom an ein Olefin-Radikal-Kation koppelt<sup>[214]</sup>, was im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden wurde.

### 3.1.4 Pinakol-Komponenten (Fraktionen P4-P9)

Durch präparative Chromatographie konnten die folgenden Pinakol-Komponenten (vgl. S.178 ff.) isoliert und daraufhin spektroskopisch charakterisiert werden (genannt in der Reihenfolge ihrer Elution, jeweils als Stereoisomerenpaare): Acetophenon-Pinakol (P4 und P5), „gemischtes“ Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol (P6 und P7) und Butyrophenon-Pinakol (P8 und P9). P5 war ein Gemisch aus 1,2-Dibenzoyloethan und Acetophenon-Pinakol.

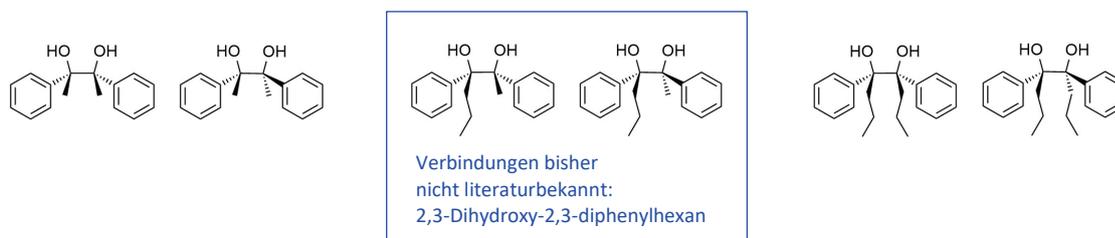


Abbildung 7: Pinakol-Komponenten <sup>19</sup>

In einem zweiten Experiment (vgl. S.179, Ansatz 2, A21-08-17) konnten die Pinakole ebenfalls via präparativer Chromatographie fraktioniert und spektroskopisch charakterisiert werden. Es konnte auf Basis der NMR-Informationen zunächst nicht entschieden werden, ob die Verbindungen als 1,2-Diole oder als Epoxide erhalten wurden. Epoxide hätten möglicherweise nach Protonierung und Wasserabspaltung während der Aufarbeitung bzw. Isolation entstehen können. IR-spektroskopisch wurde jeweils die Hydroxyfunktion als breite O-H-Bande beobachtet. Massenspektrometrisch wurde zunächst jeweils kein Molekülpeak mit zu den Pinakolen passenden Massen beobachtet. Durch MS-Messung einer käuflich erworbenen ACP-Pinakol-Referenz konnte jedoch bestätigt werden, dass substituierte 1,2-Diole während der MS-Messung leicht Wasser abspalten, so dass jeweils keine passenden Molekülpeaks beobachtbar sind. Auf Basis aller genannten Aspekte wurden die Strukturen eindeutig den genannten Pinakolen zugeordnet. Der Bildungsweg der Pinakole wird in der Gesamtdiskussion thematisiert (vgl. S.106).

### 3.1.5 1,2-Dibenzoyloethan (Fraktion P5)

Die Fraktion P5 besteht gemäß NMR-, MS- und IR-Daten (vgl. S.186) aus einer Mischung aus 1,2-Dibenzoyloethan und Acetophenon-Pinakol. In einem zweiten Experiment konnte nach Auftrennung durch Flash-Chromatographie ein Einkristall von 1,2-Dibenzoyloethan erhalten und röntgendiffraktometrisch eindeutig identifiziert werden (vgl. S.187). Der Bildungsweg des 1,2-Dibenzoyloethans wird in der Gesamtdiskussion thematisiert (vgl. S.106).

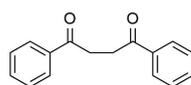


Abbildung 8: 1,2-Dibenzoyloethan

<sup>19</sup> Anmerkung: Verbindungen, die insofern nicht literaturbekannt sind, als dass sie nicht in der SciFinder-Datenbank <sup>[28]</sup> enthalten sind, werden in dieser Arbeit blau markiert gekennzeichnet (vgl. weitere Seiten im Ergebnis-Teil), falls sie isoliert und charakterisiert worden sind.

### 3.1.6 Komponenten in den Fraktionen P10 und P11

Die Verbindungen in den Fraktionen P10 und P11 (vgl. S.195) wurden in sehr geringen Mengen erhalten (jew. ca. 0,5 mg), was die Strukturaufklärung erschwerte. Wie im Folgenden erläutert ist, werden sie den Stereoisomerenpaaren von 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan zugeordnet, die vermutlich aus den Acetophenon-1,2-Dibenzoyl-ethan-Pinakol-Vorläufern entstanden sind (vgl. auch S.106 der Diskussion).

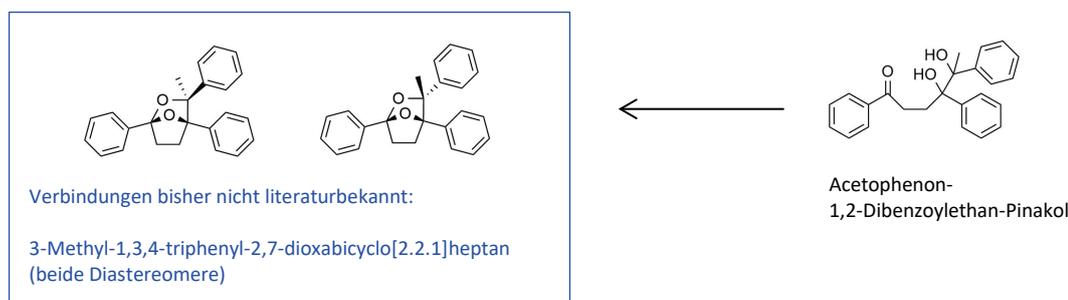
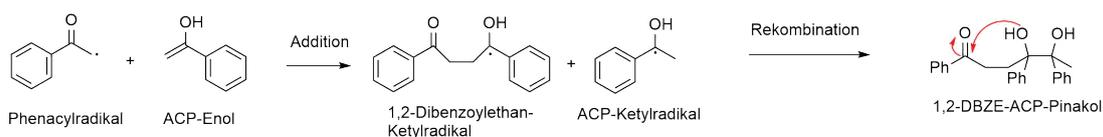


Abbildung 9: 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan-Komponenten.  
(Die Komponenten sind vermutlich aus Acetophenon-1,2-Dibenzoyl-ethan-Pinakol entstanden).

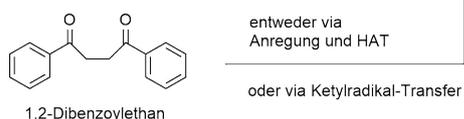
Aufgrund der MS- und NMR-Daten ist erkennbar, dass sich auch die Komponenten P10 und P11 zueinander diastereomer verhalten. Unklar blieb zunächst auf Basis der NMR-Informationen, ob zwei oder drei Phenylringe vorliegen und ob ein quartärer Kohlenstoff „nicht sichtbar“ ist. Im später gezeigten Themenkreis der Photoprodukte der 1,2-Dibenzoyl-ethan-Umsetzung mit 2-Propanol (vgl. S.99) konnte dieselbe Struktur wie P10 (dort als Fraktion F8 bezeichnet) in größeren bzw. besser charakterisierbaren Mengen unter photoreduktiven Bedingungen dargestellt, isoliert und eindeutig als (1*S*,3*R*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*S*,4*R*)-3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan charakterisiert werden. Durch direkten Vergleich der spektroskopischen Daten (vgl. S.195) konnte sie eindeutig der hiesigen Fraktion P10 zugeordnet werden. Aufgrund der Annahme vom Vorliegen von P10 und P11 als Stereoisomere muss die Fraktion P11 (1*S*,3*S*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*R*,4*R*)-3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan entsprechen.

Vorgeschlagener Bildungsweg: In Schema 18 sind denkbare Bildungswege der Komponenten von P10 und P11 gezeigt. Bildungsweg A würde eine Abfangreaktion der durch Phenacylradikal-Addition an ACP-Enol entstandene 1,2-DBZE-Ketylradikal-Spezies via Rekombination mit einem ACP-Ketylradikal bedeuten. (Ohne Abfangschritt würde 1,2-Dibenzoyl-ethan entstehen durch HAT oder Ketylradikal-Transfer zu einem Grundzustands-Keton.) Bildungsweg B würde Sekundärchemie des Produkts 1,2-Dibenzoyl-ethan bedeuten, entweder via Anregung und sukzessiven HAT oder via Ketylradikal-Transfer. In allen Fällen würde die Rekombination mit einem ACP-Ketylradikal zu 1,2-DBZE-ACP-Pinakol führen. Alle Schritte entsprechen Literaturbekanntem (vgl. theoretischer Teil). Auch analoge, zu Ketylradikalen führende PET-Schritte können nicht ausgeschlossen werden (vgl. die ausführliche PET-Diskussion S.112 ff.). Die entstandenen 1,2-DBZE-ACP-Pinakolspezies sind vermutlich während der Aufarbeitung zunächst via einem 5er-Ring cyclisiert; anschließend konnte durch intramolekulare Acetalbildung bzw. durch eine zweite Cyclisierung durch Wasserabspaltung (via intramolekularer  $S_N1$  oder  $S_N2$ ) die [2.2.1]-bicyclische Form konstituiert werden.

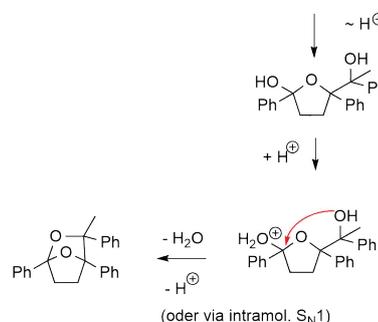
## Denkbarer Bildungsweg A



## Denkbarer Bildungsweg B



## Vermutlich bei der Aufarbeitung:



Schema 18: Denkbare Bildungswege von 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan.

(Vergleiche die radikalischen Bildungswege (Wege 1-21) auf S.24 ff. und die dortigen Referenzen <sup>20</sup>, weitere Erläuterungen im Fließtext.)

Bildungsweg A: Durch Addition von Phenacylradikale an Acetophenon-Enol.

Bildungsweg B: Durch sukzessive Anregung und HAT, oder durch Ketylradikal-Transfer auf vorher gebildetes 1,2-Dibenzoyl ethan.

Bei geringen-mittleren Umsätzen (in der Anfangsphase der Reaktion) treten zwar gemäß Weg A schon potentiell abfangbare 1,2-DBZE-Ketylradikale auf. Es wäre jedoch zu erwarten, dass diese auch durch BTP-Ketylradikale und nicht nur durch ACP-Ketylradikale abgefangen werden, was ein Indiz für Weg 16 wäre (Schema 11 auf S.27) und nicht beobachtet wurde, da kein entsprechendes Folgeprodukt von 1,2-DBZE-BTP-Pinacol isoliert wurde. Dies kann als schwaches Indiz gegen eine hauptsächlich Entstehung während noch geringem Umsatz angesehen werden. Eine Restunsicherheit besteht darin, dass möglicherweise analog zur BTP-Pinacolbildung nur sehr wenig 1,2-DBZE-BTP-Pinacol gebildet und u.a. durch eine sehr späte Elutionszeit nicht beobachtet wurde. Wahrscheinlicher ist die Erzeugung von 1,2-DBZE-Ketylradikalen via Weg B, sobald 1,2-Dibenzoyl ethan in ausreichendem Ausmaß entstanden ist.

Es wird angenommen, dass vermutlich alle genannten Bildungsmöglichkeiten (Abfanggeschehen und Folgechemie) in unbekanntem anteiligen Ausmaß ablaufen, und zwar solange noch gute HAT-Quellen (ACP-Enol) zur Bildung von Ketylradikalen anwesend sind, also vor dem vollständigen Butyrophenon-Umsatz (vgl. Gesamt-Fazit S.122). Die Komponenten aus P10 und P11 sind also mit Blick auf die H-Atom-Bilanz zu den reduzierten Spezies hinzuzuzählen (vgl. S.49). Aus bestrahltem 1,2-Dibenzoyl ethan alleine wurde keine 1,2-DBZE-ACP-Pinacolbildung beobachtet (vgl. S.98), jedoch bei Bestrahlung von 1,2-Dibenzoyl ethan unter photoreduktiven Bedingungen (vgl. S.99). Daher kann die Bildung der Komponenten P10 und P11, ebenso wie die Bildung der anderen Pinakole als mit dem Auftreten eines HAT-Donators im Zusammenhang stehend angesehen werden.

<sup>20</sup> Anmerkung: Um Dopplungen zu vermeiden, wird im Folgenden (und in Schema 17) auf die im theoretischen Teil hinsichtlich des Butyrophenon-Systems thematisierten Bildungswege verwiesen, anstatt die relevanten Referenzen wiederholt anzugeben.

### 3.1.7 Massen- bzw. H-Atom-Bilanz der Komponenten

Die Mengen der isolierten Komponenten (vgl. Experimentalprotokoll auf S.178) wurden gravimetrisch bestimmt (Tabelle 1) und zeigen ein stimmiges Bild der Größenordnung an gefundenen oxidierten und reduzierten Spezies (Grundkörper- bzw. H-Atom-Bilanz).

Komponente	Menge [mg]	Stoffmenge [mmol]	Konzentration bei Bestrahlungsende [mM]	Grundkörper-Stoffmenge [mmol]	Grundkörper [%] bzgl. Edukt	in Redox-Logik (B)
Phenacylacetonitril	4	0,022	0,08	0,022	0,2%	
1,2-Dibenzoylethan	194	0,816	<b>2,81</b>	1,632	11,0%	11,3% Ox. Grundkörper
Acetophenon-Pinakol	62	0,255	0,88	0,509	3,4%	7,8% Red. Grundkörper
ACP-BTP-Pinakol	36	0,135	0,46	0,269	1,8%	
Butyrophenon-Pinakol	40	0,136	0,47	0,271	1,8%	
[2.2.1]Bicyclus	8	0,023	0,08	0,069	0,5%	
					<b>Summe</b>	
					18,6%	

Tabelle 1: Gravimetrisch bestimmte Mengen der intermolekularen Produkte des Butyrophenon-Systems. (Erläuterungen im Fließtext.)

(A) Gezeigt sind die Summen der gefundenen Mengen aller Stereoisomere. Die Genauigkeit der zur Verfügung stehenden Analysenwaagen bemaß sich dabei auf: Ablesbarkeit 0,1 mg, Reproduzierbarkeit  $\pm 0,1$  mg, Linearität  $\pm 0,2$  mg (Herstellerangaben). Es wurde die Annahme gemacht, dass die Abtrennung von 1,2-Dibenzoylethan durch Kristallisation im ersten Schritt Kristalle 90%iger Reinheit, und im zweiten Schritt Kristalle 98%iger Reinheit lieferte (vgl. Experimentalprotokoll S.178).

(B) Zur Redox-Logik: 2-Phenacylacetonitril und 1,2-Dibenzoylethan wurden als oxidierte, und Pinakole wurden als reduzierte Grundkörper gezählt. Das bicyclische Produkt 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan wurde zunächst als oxidiertes Produkt (1,2-Dibenzoylethan) mitgezählt, und danach als reduziertes Produkt (Pinakol).

Die bereits literaturbekannten Komponenten Acetophenon, 1-Phenylcyclobutanol und 1-Tetralon wurden durch Aufstockmethodik bzw. MS-APCI bzw. MS-ESI verifiziert. Acetophenon bzw. ebenfalls eine käuflich erworbene Acetophenon-Referenz konnten dabei überraschenderweise nicht massenspektrometrisch gefunden werden, vermutlich aufgrund zu schlechter Ionisation. Nach Entfernung des Lösemittels unter reduziertem Druck aus einem präparativen Butyrophenon-Ansatz (A10-07-18, „Reihe U“) wurde der stark nach Acetophenon riechende, die Produktmischung enthaltende, flüssige Rückstand volumetrisch auf ca. 1,5 mL bestimmt (anteilig hochgerechnet, vgl. Experimentalprotokoll S.177 ff.). In Tabelle 2 sind gravimetrisch und volumetrisch gefundene Acetophenon-, 1,2-Dibenzoylethan- und 1-Tetralon-Mengen mit der Abschätzung durch externe Kalibration verglichen.

Komponenten	Signal exp. (ca.) [AU]	Konz. im Ansatz gemäß ext. Kal. [mM]	entspricht Stoffmenge im Ansatz [mmol]	entspricht Masse im Ansatz [mg]	entspricht Volumen rechnerisch [mL]	Vergleich mit Gravimetrie und Volumetrie
1,2-Dibenzoylethan	9500	ca. 3,5	1,0	242	-	Gravimetr.: 194 mg (ähnlicher Wert)
Acetophenon	20000	40	11,6	1392	1,35	Volumetr. ca. 1,5 mL (inkl. Nebenprod., ähnlicher Wert)
1-Tetralon	600	0,25	0,07	11	-	

Tabelle 2: Kontrolle der gefundenen Produktmengen durch externe Kalibration.

Ausgehend vom jew. Komponentensignal (analytisches Trennsystem für das Butyrophenon-System, vgl. S.176) wurden Stoffmenge, Masse bzw. Volumen abschätzungsweise errechnet. Im Fall von 1,2-Dibenzoylethan und Acetophenon bestätigt der Vergleich mit der gravimetrischen bzw. volumetrischen Bestimmung die Richtigkeit der Größenordnung.

Die Größenordnungen sowohl der gravimetrischen Befunde als auch der externen Kalibration der gezeigten Komponenten stehen in keinem Widerspruch zueinander, sondern ergeben ähnliche Werte (blau markiert). Auf Basis der gravimetrisch gefundenen Produkte (ca. 20% Grundkörperverbleib) ist die Acetophenon-Bildung mit einer Selektivität von ca. 80% Grundkörperverbleib zu beziffern, was einer Konzentration von 40 mM entspricht. Das gefundene HPLC-Signal von ca. 20000 AU stimmt mit dieser Konzentration in etwa überein. Unter Berücksichtigung der relativ ungenauen, zur Verfügung stehenden Analysenwaage sind dies relativ gute Übereinstimmungen.

### 3.1.8 Untersuchung der Gasphase der Reaktionsmischung

Zum Druckausgleich beim gleichzeitigen Sicherstellen der Sauerstoff-Abwesenheit (verschlossenes System) wurde die sich durch die Gasentwicklung ausdehnende Gasphase über der Lösung mittels einer Spritze als Kolbenprober aufgefangen. Nach Bestrahlungsende wurde sie im noch geschlossenen System zunächst gut durchmischt durch „Hin- und Herdrücken“ zweier Kolbenprober-Spritzen (vgl. S.177 ff.).

Um die literaturbekannte Ethenbildung zu verifizieren, wurde rasch Bromwasser (hergestellt durch 1:10-Verdünnung<sup>21</sup> einer gesättigten Lösung von Br<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O) bzw. Iodbromidwasser (gesättigt, vgl. S.143) in die, die Gasphase enthaltende Spritze gegeben und diese verschlossen geschüttelt. Es trat Entfärbung auf, was die Anwesenheit von Olefin-Funktionen zeigt (vgl. S.143).

Bei den präparativen Umsetzungen wurden im Rahmen der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten relativ hohe Strahlungsintensitäten genutzt (2x UVA-LED- und 4x UVB-Röhrenlichtquellen, vgl. S.177 ff.). Vor dem Hintergrund der Verwendung hoher Strahlungsintensitäten ist in der Literatur beschrieben, dass Ketylradikale nach erneuter Anregung Wasserstoff-Atome abspalten können (*expelling*), was vermutlich zur Bildung von gasförmigem Wasserstoff führen würde und in der H-Bilanz berücksichtigt werden müsste<sup>[215–218]</sup>.

Deshalb wurde gaschromatographisch untersucht (vgl. S.169), ob Wasserstoff in der aufgefangenen Gasphase nachweisbar ist. Mit einem sehr geringen Signal, dass einer Wasserstoffanteil von weniger als 0,01% in der Gasphase entspricht, konnte keine relevante Wasserstoff-Menge nachgewiesen werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Abspaltung von H-Atomen durch erneute Anregung von Ketylradikalen beim genutzten experimentellen Aufbau falls überhaupt, dann nur in vernachlässigbarer Größenordnung auftritt. In der Wasserstoffbilanz wird sie deshalb vernachlässigt. In diesem Zusammenhang wurde auch Ethen gaschromatographisch nachgewiesen.

---

<sup>21</sup> Anmerkung: Die Angabe von Verdünnungen erfolgt im Rahmen dieser Arbeit als bspw. „1:10“. Damit ist gemeint, dass ein Volumenteil der Lösung zur Verdünnung mit neun Volumenteilen Lösemittel vereinigt werden.

### 3.2 Zeitlicher Verlauf der Komponentensignale

Der zeitliche Verlauf der analytisch getrennten Fraktionen des Butyrophenon-Systems ist in Abbildung 10 durch Hintereinanderschichtung der einzelnen Chromatogramme gezeigt (Ansatz Nr. 4 der Clusteranalyse, vgl. Tabelle 4 auf S.62). Man erkennt den zeitlichen Versatz der Pinakolbildung. Butyrophenon-Pinakol entsteht früher als gemischtes Pinakol, und gemischtes Pinakol wird früher als Acetophenon-Pinakol gebildet.

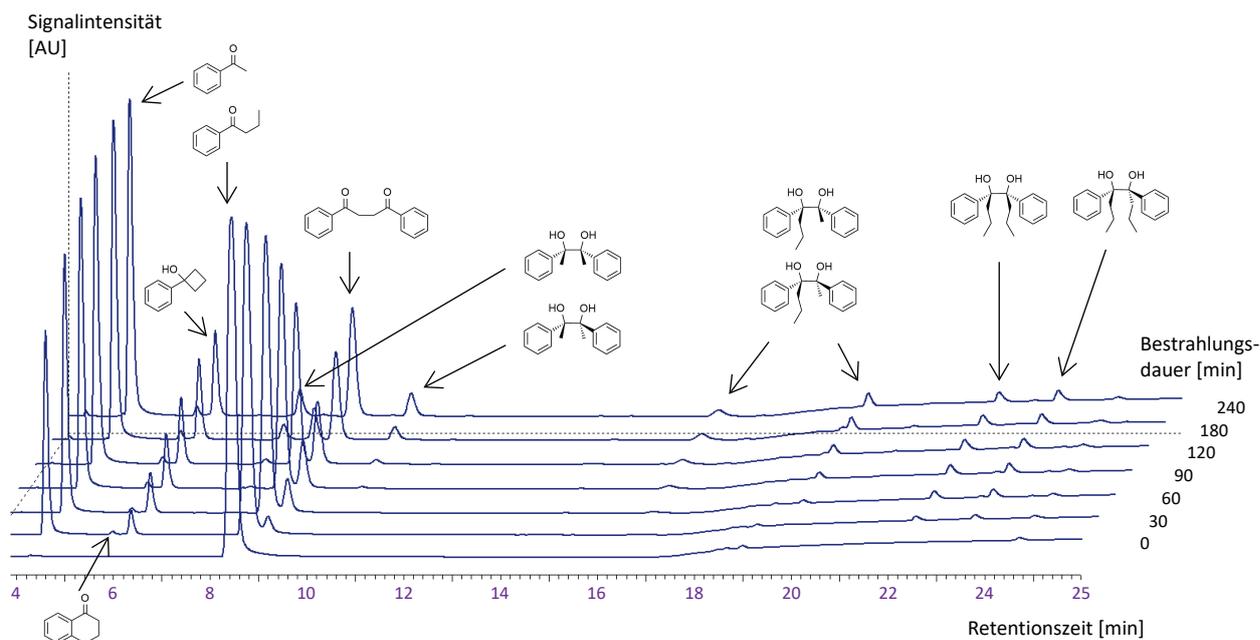


Abbildung 10: Hintereinanderschichtung von Chromatogramm-Ausschnitten der unterschiedlich lange bestrahlten Proben des präparativen Ansatzes Nr. 4 der Clusteranalyse.  
(„Reihe U“, vgl. auch Abbildung 13 auf S.54 und Tabelle 4 auf S.62).

**Hinweis:** Die exakte Kalibration der Komponentensignale wurde nicht durchgeführt, da sie ressourcenbedingt (Messzeitfenster der HPLC-Nutzung) oft nicht möglich war, und außerdem die Betriebszeiten der Detektorlampen teilweise stark variierten (andere Gerätenutzer) bzw. die zur Trennung über das Säulentandem nutzbaren Flussraten wegen zu hohem Druckaufbau variiert werden musste. Hinzu kam, dass bei anfänglichen Kalibrationen beobachtet wurde, dass interne Standards das System nicht unbeeinflusst ließen, so dass auf die Nutzung eines internen Standards zur genaueren Quantifizierung verzichtet wurde. Eine grobe externe Kalibration mit teilweiser Extrapolation verschiedener Konzentration lässt folgende qualitativen Aussagen zu:

- Butyrophenon und Acetophenon: Es zeigt sich ein nichtlineares Konzentrations-Signal-Verhalten: Mit steigender Konzentration flacht der Kurvenverlauf ab im Mess-Konzentrationsbereich (1:10 verdünnt) von 0,0005 M (90% Umsatz-Konzentration) bis 0,005 M (Edukt-Einsatz-Konzentration).
- 1,2-Dibenzoyl-ethan: Es zeigt sich ein in etwa lineares Konzentrations-Signal-Verhalten im Konzentrationsbereich von 0,01 mM bis 0,3 mM. Dieser Konzentrationsbereich entspricht der auf das Ansatzvolumen bezogenen gefundenen 1,2-Dibenzoyl-ethan-Menge.

- Acetophenon-Pinakol: Im Konzentrationsbereich von 0,05-0,1 mM liegt ein in etwa lineares Konzentrations-Signal-Verhalten vor. Im Konzentrationsbereich von 0,1-0,2 mM zeigt sich ein beginnendes nichtlineares Konzentrations-Signal-Verhalten. Bezogen auf das Ansatzvolumen ist 0,2 mM etwas mehr als die gefundene Acetophenon-Pinakol-Menge. Da zur Auswertung die Signale beider Acetophenon-Pinakol-Fractionen summiert wurden, kann von etwa linearem Konzentrations-Signal-Verhalten im betrachteten Bereich ausgegangen werden.

Zu beachten dabei ist, dass das Acetophenon-Signal bei gleicher Konzentration einen anderen Signalwert ergibt als das Butyrophenon-Signal. Auch erscheint die gebildete Menge an 1,2-Dibenzoylathan gemäß Signalstärke weitaus höher als sie tatsächlich ist. 1,2-Dibenzoylathan weist bei der Detektionswellenlänge von 200 nm einen deutlich höheren Extinktionskoeffizienten auf als Butyrophenon und Acetophenon, vermutlich aufgrund der zwei Phenylcarbonyl-Chromophore pro Molekül. In Tabelle 3 ist eine Datenauswahl zur Verdeutlichung des Gesagten gezeigt:

Komponente	HPLC-Signale (Area) [AU]	Reaktionskonzentration
Butyrophenon	37000	0,05 M
Acetophenon	27000	0,05 M
1,2-Dibenzoylathan	12000	0,005 M

Tabelle 3: Signalstärke-Vergleich von Butyrophenon, Acetophenon und 1,2-Dibenzoylathan. Die als „Reaktionskonzentration“ bezeichneten, bei den Umsetzungen maximal-auftretenden Konzentrationen (Annahme) wurden zur Messung jeweils um den Faktor 10 mit Laufmittel verdünnt.

Die 1:10-Verdünnung zur Messung wurde beibehalten für die Beobachtung der Minderkomponenten. Deshalb wurde in Kauf genommen, dass die Hauptkomponenten Butyrophenon und Acetophenon nicht im linearen Bereich gemessen wurden, und die Abweichung wurde abschätzungsweise überprüft. Mittels eines anderen (anfänglichen) Trennsystems („anfängliches Butyrophenon-Trennsystem 1“, vgl. S.177) wurde die Abnahme von Butyrophenon bzw. die Bildung von Acetophenon und 1,2-Dibenzoylathan im extern kalibrierten, linearen Bereich verfolgt (Abbildung 11A, 1:100-Verdünnung, andere stationäre bzw. instationäre Phase (ACN 80% : H<sub>2</sub>O 20% v/v), Messung bei 254 nm)<sup>[219]</sup>. Limitationen waren Messungenauigkeiten und ein weiteres, unter dem Butyrophenon-Peak liegendes Signal, weshalb dies in Abbildung 11A rechnerisch durch Verschieben der Butyrophenon-Kurve grob korrigiert wurde (gestrichelte vs. durchgezogene Linie).

In Abbildung 11B ist eine Auswahl derselben Daten wie in Abbildung 10 als Komponentensignal-Zeit-Auftragung gezeigt und den extern kalibrierten Konzentrations-Zeit-Verläufen in Abbildung 11A gegenübergestellt. Der Vergleich bestätigt, dass die auf Konzentrationsangaben beruhende Butyrophenon-Verbrauchskurve zwar nicht linear, aber dennoch ähnlich verläuft zum Trend der auf Signalintensitäten basierenden Kurve. Auch die entsprechenden Kurven von Acetophenon und 1,2-Dibenzoylathan ähneln den auf Signalintensitäten basierenden Kurven. Vor diesem Hintergrund wurde auf weitere externe Kalibrationen verzichtet.

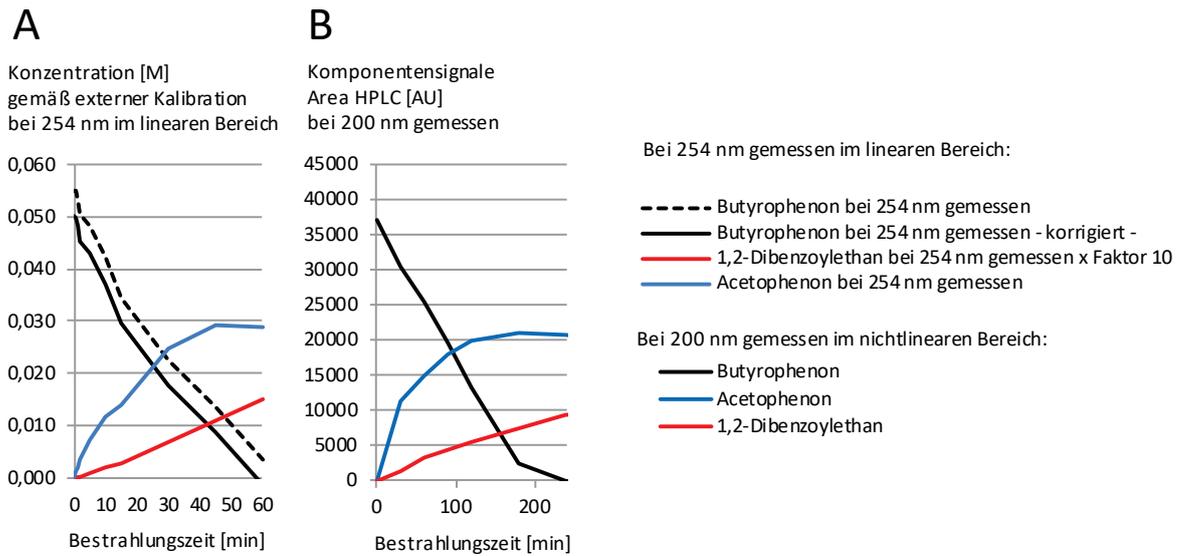


Abbildung 11: Vergleich der durch externe Kalibration bestimmten Konzentrations-Zeit-Verläufe von Butyrophenon, Acetophenon und 1,2-Dibenzoylathan mit den entsprechenden Komponentensignal-Zeit-Verläufen.

A: Durch externe Kalibration bestimmte Konzentrations-Zeit-Verläufe.

B: Komponentensignal-Zeit-Verläufe aus Abbildung 10 bzw. Abbildung 13 (*vide infra*).

(Erläuterungen im Fließtext.)

Die dazu genutzten externen Kalibrations-Plots<sup>[219]</sup> sind in Abbildung 12 gezeigt.

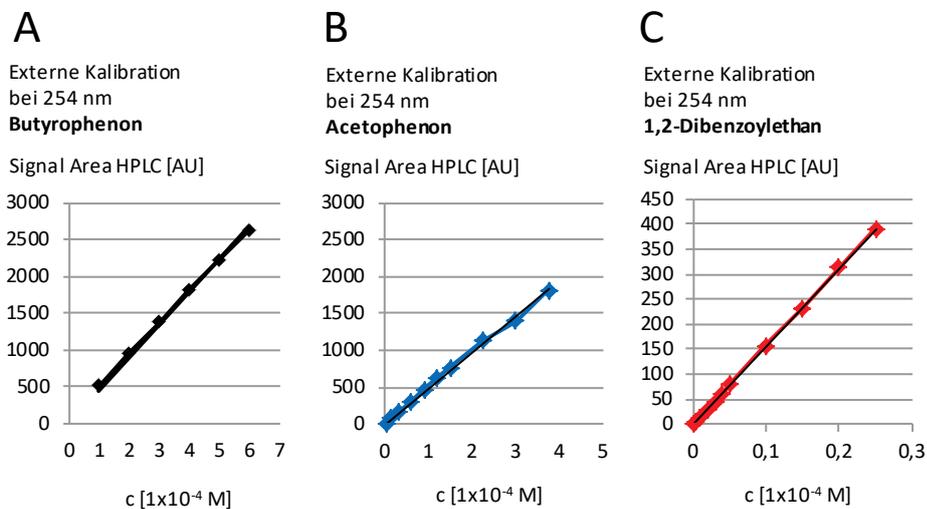


Abbildung 12: Externe Kalibrationsreihen von Butyrophenon (A), Acetophenon (B) und 1,2-Dibenzoylathan (C).<sup>[219]</sup>

Die gezeigte Auftragung bedeutet, dass die real gemessenen Signale [AU] den realen, durch die 1:100-Verdünnung zustande gekommenen Messkonzentrationen [ $1 \times 10^{-4}$  M] zugeordnet sind (Erläuterungen im Fließtext).

**Fazit:** Aufgrund des Geschilderten werden in dieser Arbeit meist die Komponentensignale (in [AU]) als Maß für die Komponentenmengen für die im Kern qualitativen Vergleiche herangezogen, und auf die mit aufwändigen Kalibrationen verbundene exaktere Umrechnung in Konzentrationen verzichtet.

In Abbildung 13 ist eine Auswahl derselben Daten wie in Abbildung 10 als Komponentensignal-Zeit-Auftragung gezeigt. Die Bestrahlung wurde nach Aufteilung des Ansatzes von 240-420 min fortgesetzt. (Die oben geschilderte präparative Trennung der Komponenten der Fraktionen P1-P11 erfolgte aus dem für nur 240 min bestrahlten Teil.)

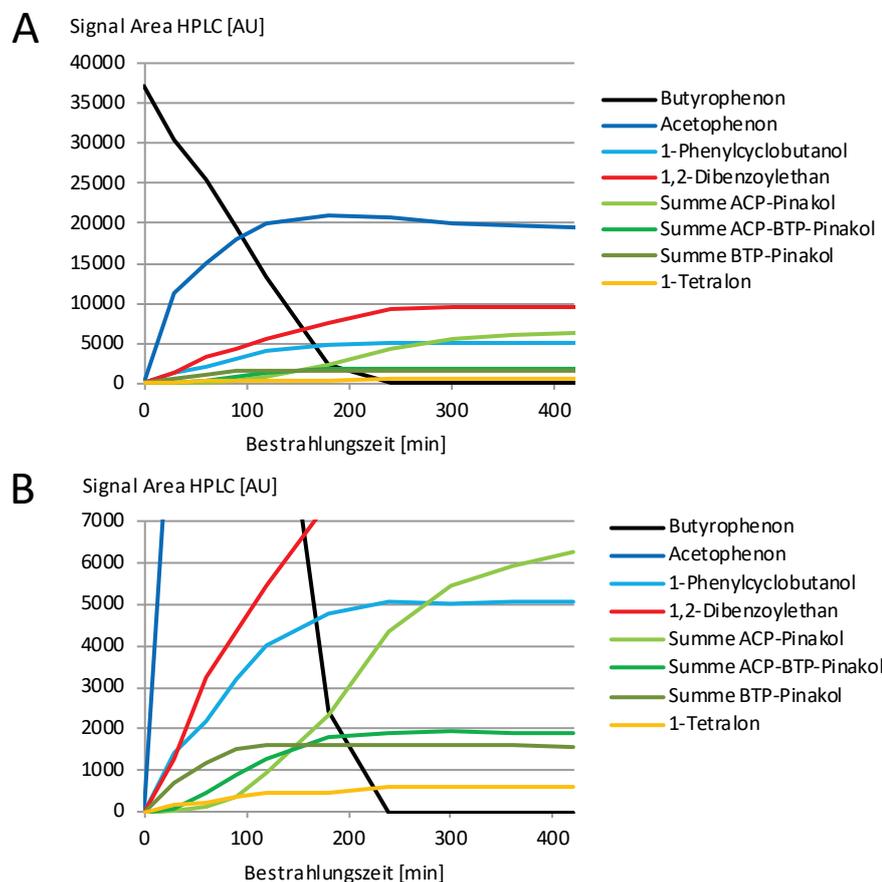


Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der Komponenten-HPLC-Signale.  
(Erläuterungen im Fließtext.)

A: Komponentensignal-Zeit-Auftragung.

B: Ausschnitt zur besseren Erkennbarkeit der schwachen Komponentensignale.

**Butyrophenon:** (schwarz in Abbildung 13) Der Butyrophenon-Plot nimmt näherungsweise linear ab. Zwischen 180 min und 240 min ist der Verlauf nicht genauer aufgelöst. Vermutlich wird der vollständige Butyrophenon-Umsatz schon etwas früher als erst bei 240 min erreicht. Je mehr Butyrophenon umgesetzt ist, desto mehr Acetophenon liegt vor, und kann in Folge dessen durch Bestrahlung angeregt werden. Unter Annahme einer relativ linearen Butyrophenon-Abnahme ist von einem die Umsatzrate bestimmenden Photoneneintrag pro Zeiteinheit auszugehen, auch vermittelt via Energietransfer von angeregtem Acetophenon. Bei Einbezug des nichtlinearen Konzentrations-Signal-Zusammenhangs ist davon auszugehen, dass Butyrophenon in der Anfangsphase rascher verbraucht wird als bei bereits höheren Umsätzen. Dafür spricht auch die in der Anfangsphase steile Acetophenon-Bildungskurve. Dies impliziert, dass nur ein Teil der angeregten Acetophenon-Chromophore via Energietransfer zu Butyrophenon desaktiviert, weshalb der Butyrophenon-Verbrauch langsamer wird.

Acetophenon, 1-Phenylcyclobutanol und 1-Tetralon: (blau, hellblau und gelb in Abbildung 13) Die Produkte werden jeweils während des Butyrophenon-Umsatzes gebildet. Dies ist konsistent zur literaturbekannten Norrish-Typ-II-Reaktion bzw. Yang-Cyclisierung bzw. ist konsistent zur mechanistischen Vorstellung der 1-Tetralonbildung via eine intramolekulare LAT des Butyrophenon-1,4-Biradikals (vgl. den theoretischen Teil und die dortigen Referenzen). Die Yang-Produkt-Kurve zeigt vermutlich aus folgenden Gründen einen linearen Konzentrations-Signal-Zusammenhang: Sie weist ähnliche Chromophore wie auch ACP-Pinakol auf und wurde bei geringen Konzentrationen gemessen, da nur wenig Yang-Produkt entsteht.

1,2-Dibenzoylethan: (rot in Abbildung 13) Die 1,2-Dibenzoylethan-Zunahme verläuft näherungsweise linear, wobei eine möglicherweise etwas verzögerte Zunahme in der Anfangsphase auffällt (Abbildung 13). 1,2-Dibenzoylethan wird solange in nennenswertem Ausmaß gebildet, solange noch Butyrophenon vorliegt. (Bei Analyse des reinen Acetophenon-Systems wird deutlich, dass auch dort wenig 1,2-Dibenzoylethan entsteht (*vide infra*, S.71 ff.)) Nach vollständigem Umsatz bleibt das 1,2-Dibenzoylethan-Signal ungefähr gleich. Dies kann Messungenauigkeiten geschuldet sein oder widerspiegeln, dass die geringe aus dem Acetophenon-System gebildete 1,2-Dibenzoylethan-Menge bei fortgesetzter Bestrahlung in etwa dem 1,2-Dibenzoylethan-Verbrauch durch weitere Reaktionen entspricht. Passend dazu ist auch, dass sich der Trend der Acetophenon-Kurve als leicht fallend andeutet (schlecht aufgelöst).

In mehreren Komponentensignal-Zeit-Diagrammen (Nr. 1,2,3 in Tabelle 4 auf S.62 bzw. in Tabelle 33 auf S.253) wurde beobachtet, dass die 1,2-Dibenzoylethan-Bildung im Anfangsbereich der Bestrahlung etwas zeitlich verzögert erscheint, und danach recht steil ansteigt, bevor der Zuwachs mehr oder weniger linear erfolgt. Dies konnte jedoch bei anderen Versuchsreihen bzw. analogen Ansätzen nicht beobachtet werden. Es ist daher nicht sicher, ob dem „Knick“ eine reale Bedeutung im Sinne eines verzögerten Anstiegs zukommt, da er möglicherweise auf Messungenauigkeiten beruht. Der Anfangsbereich der 1,2-Dibenzoylethan-Bildung wird im nächsten Abschnitt betrachtet (vgl. S.57).

Pinakole: (verschiedene grüne Farbtöne in Abbildung 13) Der Plot zeigt den zeitlichen Versatz der Pinakolbildung. Während überwiegender Butyrophenon-Anwesenheit wird zunächst v.a. Butyrophenon-Pinakol im System gebildet, im Bereich ähnlicher Konzentrationen an Butyrophenon und Acetophenon entsteht v.a. das gemischte Pinakol, und gegen Ende des Umsatzes, bei überwiegender Acetophenon-Anwesenheit, tritt schließlich v.a. Acetophenon-Pinakol auf. Das Butyrophenon-System geht hinsichtlich der Pinakolbildung also sukzessive in das Acetophenon-System über. Kongruent zu den Signalstärken ist der Befund, dass etwa genauso viel Acetophenon-Pinakol isoliert wurde, wie Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol und Butyrophenon-Pinakol zusammengenommen. Dies ist vermutlich dadurch bedingt, dass angeregte Acetophenon-1,2-Biradikale keinen intramolekularen HAT-Desaktivierungspfad aufweisen, und somit vergleichsweise häufiger als BTP-1,2-Biradikale als intermolekulare HAT-Akzeptoren fungieren können. Nach vollständigem Butyrophenon-Verbrauch wird noch Acetophenon-Pinakol, aber keine andere reduzierte Spezies mehr gebildet. Dies ist kongruent zur Untersuchung des reinen Acetophenon-Systems (vgl. S.71). Betrachtet man die Summe aus allen Pinakol-Signalen im Bereich bis zum vollständigen Butyrophenon-Umsatz, ergibt sich ein *de facto* paralleler Verlauf zur 1,2-Dibenzoylethan-Kurve (Abbildung 14A). Die Korrelation ist ein starkes Indiz dafür, dass die Bildung beider Stoffklassen mechanistisch zusammenhängen. (Man vergleiche hierzu auch die Ergebnisse der

Clusteranalyse auf S.62, wobei deutlich wird, dass typischerweise viel gebildetes 1,2-Dibenzoylathan mit viel gebildetem Pinakol korreliert.)

Diese Ergebnisse und die allgemeinen HAT-Überlegungen (theoretischer Teil) sprechen für einen gewissen Verbrauch an gebildetem Acetophenon in Sekundärreaktionen (leicht abnehmender Kurvenverlauf). Deshalb wurde das Komponentensignal-Zeit-Diagramm unter Einbezug dieser Überlegung rechnerisch näherungsweise korrigiert (Abbildung 14B). Dazu wurden die Pinakol-Signale, die Acetophenon-Grundkörper enthalten, gewichtet mit einem abgeschätzten Faktor unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der in die Pinakole eingebauten Acetophenon-Grundkörper zum Acetophenon-Signal addiert. So ergibt sich ein theoretischer Acetophenon-Kurvenverlauf „ohne Abreaktion von Acetophenon“. Das nun erkennbare Acetophenon-Plateau wird zur gleichen Zeit erreicht wie das Yang-Produkt-Plateau und das 1,2-Dibenzoylathan-Plateau, nämlich bei vollständigem Butyrophenon-Umsatz.

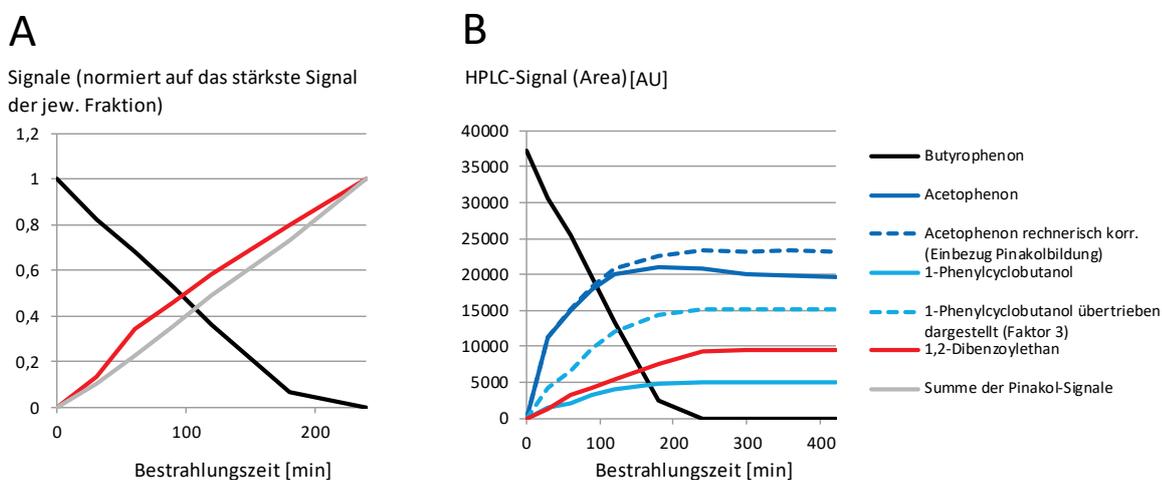


Abbildung 14: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Komponenten des Butyrophenon-Systems in Relation zueinander.

A: Die 1,2-Dibenzoylathan-Bildung und die Summe der Pinakol-Bildungen verlaufen in etwa parallel. Zur Verdeutlichung sind alle Signale normiert auf das jeweils stärkste Signale der betrachteten Komponente dimensionslos dargestellt (Erläuterungen im Fließtext).

B: Näherungsweise Korrektur des Acetophenon-Plots „ohne Verbrauch von Acetophenon“. Gestrichelte Linien stellen errechnete Werte dar. Die hellblau-gezeigte gestrichelte Linie ist das zur besseren Sichtbarkeit des Kurvenverlaufs mit dem Faktor 3 multiplizierte Yang-Produkt-Signal. Die dunkelblau-gezeigte gestrichelte Linie ist der rechnerisch korrigierte Signalverlauf der Acetophenon-Komponenten, da Acetophenon bei der Bildung von ACP-BTP-Pinakol und ACP-Pinakol verbraucht wird. Die geringen Mengen der Komponenten der Fraktionen P10 und P11 wurden nicht berücksichtigt. Zur Korrektur wurde jeweils ein auf Basis der Pinakol-Signale errechneter Wert zum Acetophenon-Signal addiert. Dabei wurde zunächst die Summe der ACP-Pinakol-Signale bzw. der ACP-BTP-Pinakol-Signale mit einem Korrekturfaktor von 0,25 multipliziert. Anschließend wurde die Stöchiometrie der enthaltenen Acetophenon-Grundkörper einbezogen durch Multiplikation der Werte mit dem jeweiligen Stöchiometrie-Faktor (Faktor 1 oder 2). Die somit erhaltenen Werte wurden zum jeweiligen Acetophenon-Signalwert addiert. Mit dem „durch Ausprobieren“ willkürlich gewählten Korrekturfaktor 0,25 wurde sichergestellt, unter Aufrechterhaltung des Basierens auf den experimentellen Pinakol-Werten, dass der resultierende Acetophenon-Plot insofern sinnvolle Werte aufweist, als dass das resultierende Gesamt-Acetophenon-Signal in der Plateauphase nicht über 25000 [AU] liegt (vgl. Clusteranalyse auf S.62).

### 3.2.1 Untersuchung zum Vorliegen einer zeitlich verzögerten 1,2-Dibenzoylethan-Bildung

1,2-Dibenzoylethan kann kein Produkt eines unimolekularen Geschehens aus Butyrophenon sein. Da netto zwei Acetophenonyl- bzw. Benzoylmethyl<sup>[160]</sup>-Gruppen dimerisieren, müssen die beiden Chromophore mechanistisch kuppeln. Die etwaige leichte Verzögerung im Anfangsbereich der Reaktion (vgl. Abbildung 13 auf S.54) spricht für eine eventuelle Folgeproduktkinetik der 1,2-Dibenzoylethan-Bildung. Dabei könnte sich möglicherweise zunächst eine quasistationär vorliegende Vorläuferspezies anreichern. Der über den Gesamtumsatz betrachtete näherungsweise lineare Verlauf der 1,2-Dibenzoylethan-Zunahme spricht dafür, dass bimolekulare Geschehnisse in etwa gleichbleibendem Maß auftreten, und zwar solange Butyrophenon umgesetzt wird.

Vor diesem Hintergrund wurde im zeitlichen Anfangsbereich der Reaktion untersucht, ob die Bildung von 1,2-Dibenzoylethan schon bei sehr kurzen Bestrahlungszeiten nachgewiesen werden kann bzw. ob die 1,2-Dibenzoylethan-Bildung zeitlich verzögert zur Acetophenon-Bildung auftritt.

1,2-Dibenzoylethan eluiert im analytischen Trennsystem „für das Butyrophenon-System“ (vgl. S.176) knapp hinter dem Edukt Butyrophenon. Deshalb ist die Beobachtung seiner Bildung in der Anfangsphase der Reaktion im hiesigen Rahmen nicht direkt möglich, da es vom *Tailing* des Edukts überlagert wird. Ab einem Butyrophenon-Umsatz von ca. 3% wird ein separater Peak erkennbar und auswertbar. Um die Anfangsphase beobachten zu können, wurden Mikromaßstabsansätze (jeweils 0,05 M Edukt) nur für jeweils 10, 20 und 30 Sekunden mit zwei UVC-Röhrenlampen in Quarz in Acetonitril bei 20°C bestrahlt<sup>[220]</sup>. Vergleichsweise würden diese gewählten Parameter erst nach mindestens 60 min zu vollständigem Umsatz führen. 10 mL mehrerer Ansätze wurden jeweils vereinigt, und das nur wenig-flüchtige Hauptprodukt Acetophenon und das ebensolche Edukt Butyrophenon am Rotationsverdampfer bei 2 mbar und 60°C entfernt. Anschließend wurde der sehr geringe Rückstand in 1 mL Acetonitril gelöst und der Analytik unterworfen<sup>[220]</sup>. In Gegenüberstellung zu gleichbehandeltem aber unbestrahltem Butyrophenon<sup>[220]</sup> konnte ein schwaches, zu 1,2-Dibenzoylethan konsistentes Signal beobachtet werden bei Bestrahlung für 30 Sekunden, nicht jedoch bei den kürzer-bestrahlten Ansätzen.

Außerdem wurde der Frage auch in zwei weiteren (anfänglichen) Experimenten<sup>[221]</sup> mit einem anderen (anfänglichen) analytischen HPLC-Trennsystem („anfängliches Butyrophenon-Trennsystem 2“, vgl. S.177) nachgegangen. Dabei wurden 0,05-molare Butyrophenon-Ansätze mittels zweier UVC-Röhrenlampen in Zeitschritten von 0,5, 1 und 2 Minuten in 3 mL Acetonitril in einem Quarzreagenzglas bestrahlt. Diese Parameter würden vergleichsweise erst nach ca. 60 min zu vollständigem Umsatz führen. Das Acetophenon-Signal war schon nach 0,5 min sichtbar, während der 1,2-Dibenzoylethan-Peak kaum überlagert nach ca. 0,5-1 min beobachtet werden konnte (Abbildung 15).

Eine 1,2-Dibenzoylethanbildung ist also bereits nach kurzer Bestrahlungsdauer nachweisbar, jedoch sprechen die Befunde für eine geringe zeitliche Verzögerung nach der Acetophenon-Bildung. Möglicherweise muss sich erst eine gewisse *Precursor*-Konzentration aufbauen. Eine Restunsicherheit besteht darin, dass der zeitliche Versatz des Peak-Auftretens in zur Detektion zu geringen Mengen begründet liegen könnte (Signalrauschen, Ko-Elution in anderen Fraktionen).

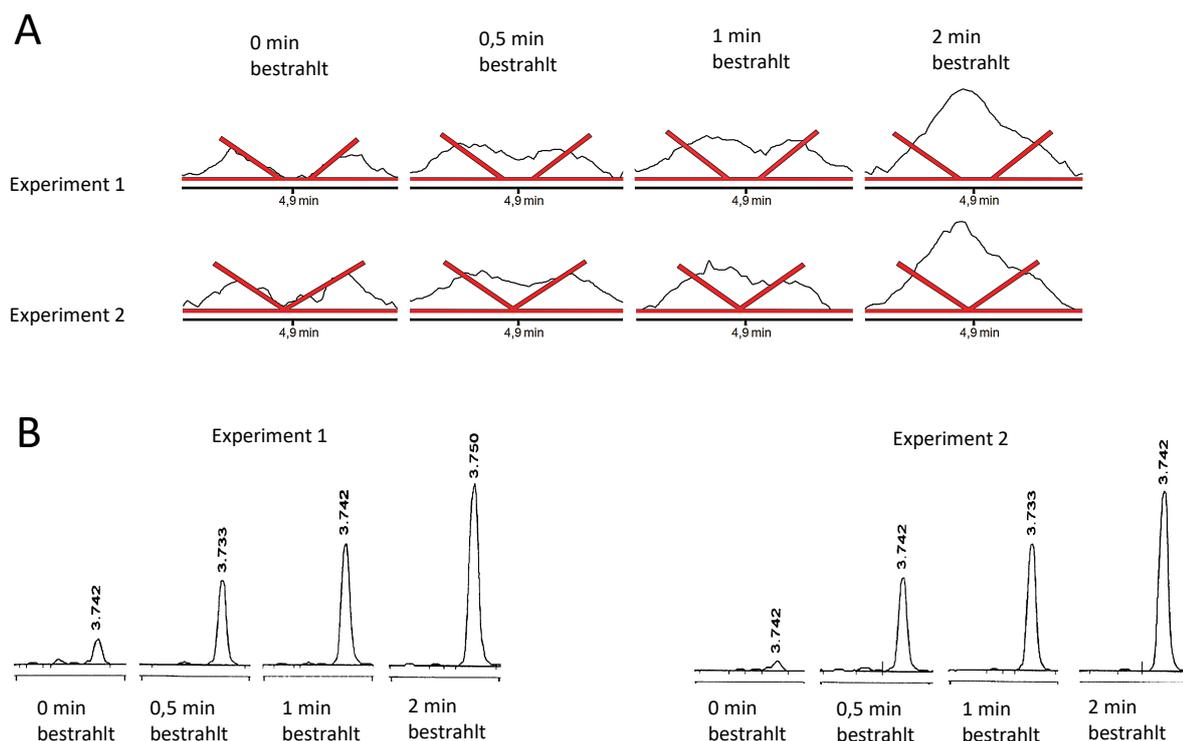


Abbildung 15: Untersuchung des Anfangsbereichs der Reaktion durch Bestrahlung des Butyrophenon-Systems für 0,5 min, 1 min und 2 min. Es wurden zwei Experimente mit jeweils zwei UVC-Lampen in 3 mL Acetonitril in einem Quarzreagenzglas durchgeführt<sup>[221]</sup>. Die Detektion wurde bei einer Detektorwellenlänge von 190 nm vorgenommen. Da jeweils ein die Retentionszeit zeigender Ausschnitt betrachtet wird, ist die Ordinate (in [AU]) nicht gezeigt<sup>22</sup>. (Erläuterungen im Fließtext.)

A: Betrachtung der Retentionszeit des 1,2-Dibenzoylathan-Signals. Das „Tal“ zwischen den schwachen, auch in unbestrahlten Proben vorhandenen Signalen ist zur besseren Sichtbarkeit durch rote Hilfslinien abgegrenzt, da darin der 1,2-Dibenzoylathan-Peak „wächst“.

B: Betrachtung des wachsenden Acetophenon-Signals (Retentionszeit ca. 3,7 min): Ein sehr schwaches Signal war schon in den unbestrahlten Proben enthalten, vermutlich aufgrund von Lichtzutritt beim Messen.

<sup>22</sup> Die in den Abbildungen 15 und 51 gezeigten Chromatogramm-Ausschnitte lagen ohne digitale Rohdaten bzw. nur in grafisch relativ schlechter Qualität vor. Die Grafiken wurden zur Verwendung nachbearbeitet.

### 3.3 Variation der Reaktionsparameter der photochemischen Umsetzung des Butyrophenon-Systems

Zur Abschätzung des Einflusses verschiedener Reaktionsparameter wurden diese in verschiedenen Experimenten variiert; zunächst wurde die 1,2-Dibenzoylathan-Bildung bei verschiedenen eingesetzten Butyrophenon-Konzentrationen verglichen. Bei Festlegung auf die Butyrophenon-Konzentration von 0,05 M (vgl. die Edukt-Konzentrationsabhängigkeit auf S.60) wurden dann weitere Parameter variiert: Bestrahlungsintensität, Bestrahlungswellenlängen, Reaktionsgefäß-Glasmaterial, Wassergehalt und Temperatur. In einer Clusteranalyse sind die Experimente tabellarisch zusammengefasst (vgl. S.62).

Zunächst sind zwei typische Komponentensignal-Zeit-Diagramme sowohl eines 300 mL-Ansatzes (vgl. Allgemeine Arbeitstechnik - Bestrahlung von präparativen Ansätzen, S.174) als auch eines Mikromaßstabsansatzes (vgl. Allgemeine Arbeitstechnik - Bestrahlung von Mikromaßstabsansätzen auf S.175) in Abbildung 16 exemplarisch gezeigt. Prinzipiell sind die Verläufe bzw. das zeitliche Verhalten der Systeme vergleichbar, unabhängig von der Ansatzgröße. Es sind bei beiden Experimenten Parameter genutzt worden, die in einer hohen 1,2-Dibenzoylathan-Bildung resultieren.

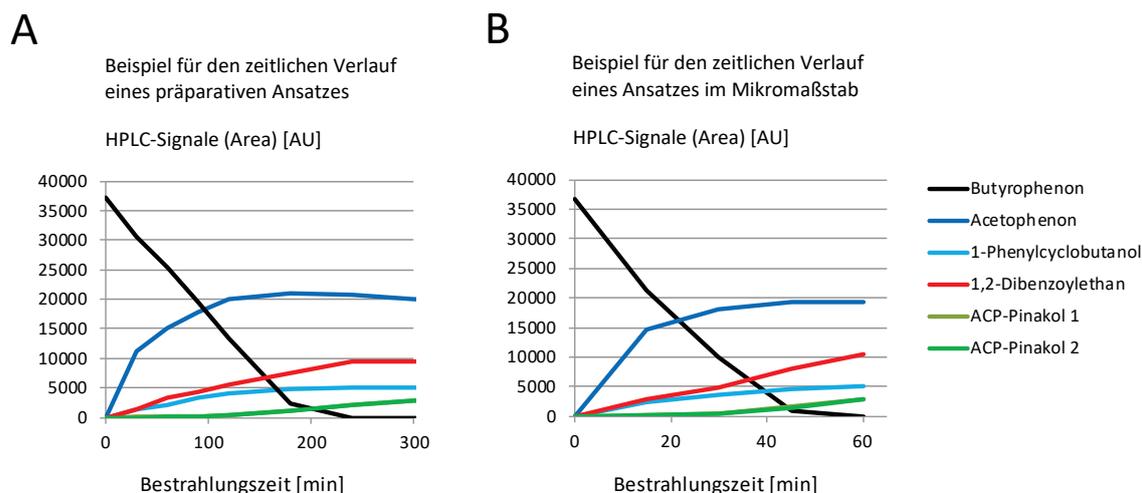


Abbildung 16: Exemplarische Komponentensignal-Zeit-Verläufe für präparative Ansätze.

A: Präparativer Ansatz (Eintrag Nr. 4 der Clusteranalyse).

B: Mikromaßstabsansatz (Eintrag Nr. 14 der Clusteranalyse).

Die Reaktionsparameter sind in der Clusteranalyse angegeben (vgl. S.62).

Weitere experimentelle Daten verschiedener im Folgenden erwähnten Ansätze sind in tabellarischer Form im Anhang enthalten (vgl. S.253).

### 3.3.1 Variation der Edukt-Konzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Edukt-Konzentration auf die 1,2-Dibenzoyloethan-Bildung wurden entsprechende Experimente<sup>[220]</sup> (vgl. Tabelle 34 auf S.255) im Mikromaßstab mit den vier eingesetzten Konzentrationen 0,5 M, 0,05 M, 0,005 M und 0,0005 M durchgeführt (UVB, Quarzglas, 20°C). Zum Signalvergleich wurden die verschiedenen Verdünnungen und die verschiedenen Umsätze (ca. 14%, 15%, 67% und 55%) berücksichtigt. Dies geschah durch die Probenvorbereitung bzw. rechnerisch unter näherungsweise Annahme der Linearität der Konzentration-Signal-Verhältnisse. Es wurden korrigierte Werte erhalten, die sich im Rahmen der Näherung auf einen vergleichbaren Umsatz von ca. 15-20% beziehen (Diagramm 1).

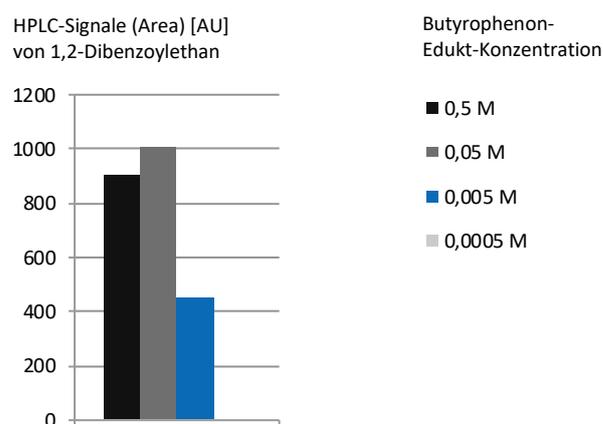


Diagramm 1: In Abhängigkeit der eingesetzten Butyrophenon-Eduktkonzentration gebildete 1,2-Dibenzoyloethan-Signalgrößen. (Erläuterungen und Näherungen im Fließtext.)

Bei den eingesetzten Edukt-Konzentrationen von 0,5 - 0,05 M wird 1,2-Dibenzoyloethan in ähnlichem Maße gebildet. Im Bereich von 0,005 - 0,0005 M entsteht anteilig nur noch in etwa halb so viel bzw. gar kein nachweisbares 1,2-Dibenzoyloethan. Der 0,05 M Butyrophenon-Einsatz stellt deshalb möglicherweise hinsichtlich der variierten Konzentrationen ein Optimum für die Bildung von 1,2-Dibenzoyloethan dar.

Das Vorgehen für den hier vorgenommenen qualitativen Vergleich ist u.a. dadurch gerechtfertigt, dass Ergebnisse unter Einbezug von externen und internen Kalibrationen die gleichen qualitativen Schlussfolgerungen ergeben. Sie zeigen bei 0,5 M Edukt-Einsatz und höherem Umsatz ebenfalls eine geringere 1,2-Dibenzoyloethan-Bildung als bei 0,05 M Edukt-Einsatz<sup>[220]</sup>.

**Fazit:** Ein Konzentrationseffekt scheint mit hoher Wahrscheinlichkeit im Gesamtgeschehen insofern relevant zu sein, als dass eine bestimmte Grenzkonzentration (zwischen 0,005-0,05 M) an eingesetztem Butyrophenon vorhanden sein muss, damit 1,2-Dibenzoyloethan in größeren Mengen gebildet werden kann. Zwischen 0,0005-0,005 M-Butyrophenon-Einsatz scheint eine zweite Grenze vorhanden zu sein, unterhalb jener gar kein 1,2-Dibenzoyloethan mehr entsteht.

Es wurde sich für die weiteren Parametervariationen auf einen 0,05 M Butyrophenon-Einsatz festgelegt.

### 3.3.2 Tabellarische Aufstellung der Parameter-Variationsexperimente und Clusteranalyse

Eine Auswahl der durchgeführten Experimente ist zur Abschätzung des Einflusses verschiedener Reaktionsparameter auf die 1,2-Dibenzoylathan-Bildung in Tabelle 4 aufgeführt („Clusteranalyse“). Das Muster der Cluster-Bildung ist farblich markiert. Weitere Daten der zeitlich-aufgelösten Messreihen sind im Anhang enthalten (vgl. Tabelle 33 auf S.253), unter Nennung der Eintragsnummern in Tabelle 4.

Es wurden verschiedene Lichtquellen (neue bzw. alte UVA-LED-Lampen, UVA-Röhrenlampen und neue bzw. alte UVB-Röhrenlampen, siehe nächster Absatz) und verschiedene Reaktionsgefäße (Borosilikat- und Quarzglas) zur Außenbestrahlung von vier präparativen Ansätzen (Einträge 1, 2, 3, 4) bis zu vollständigem Umsatz verwendet. Dabei variiert die 1,2-Dibenzoylathan-Bildung zwischen 2000 und 10000 AU. Die höchste 1,2-Dibenzoylathan-Bildung konnte unter Nutzung von möglichst kurzwellig-emittierenden Lampen beider Bauarten (alte UVA-LED und neue UVB-Röhrenlampen) und Quarzglas (in Eintrag bzw. Ansatz 4) erzielt werden, was eventuell auf einen Wellenlängen- oder Intensitätseffekt hindeutet (vgl. S.67 und S.65). Bei allen vollständig umgesetzten Ansätzen liegen die Yang-Produkt-Signale in einer ähnlichen Größenordnung (ca. 4000-5000 AU, nicht gezeigt).

Informationen zu UV-Lampen-Emissionsspektren<sup>23</sup> und -alter (vgl. auch S.170 im Geräteteil): „Neue“ UVA-LED-Lampen sollten im Vergleich zu „alten“ UVA-LED-Lampen sowohl eine intensivere Strahlungsintensität, als auch LED-bauart-bedingt anteilig mehr längerwelliges Licht emittieren. Das Emissionsmaximum sei etwas rotverschoben (Aussage des Lieferanten Dr. Benjamin Sahlmann, Firma Sahlmann Photochemical Solutions<sup>[222]</sup>). „Neue“ UVB-Röhrenlampen sollten relativ zu „alten“ UVB-Röhrenlampen sowohl eine höhere Strahlungsintensität, als auch anteilig mehr kurzwelliges Licht emittieren (Ratschlag von Dr. Benjamin Sahlmann, Firma Sahlmann Photochemical Solutions<sup>[222]</sup>). Bei UVA- und UVB-Röhrenlampen wurde das Lampenalter nicht betrachtet. Allgemein sind UVA-LED-Lichtquellen intensiver als UV-Röhrenlampen, insbesondere (geometrisch bedingt) bei der Bestrahlung von 1 mL-Mikromaßstabsansätzen. Deshalb wird die Nutzung von UVA-LED-Lichtquellen zur Bestrahlung von 1 mL-Borosilikat-Ansätzen im Rahmen dieser Arbeit als *high-intensity*-(HI)-Bedingungen bezeichnet.<sup>24</sup>

Informationen der Clusteranalyse: Beim Vergleich der Einträge der Clusteranalyse mit vollständigem Umsatz wurden via HPLC (extern kalibriert) also 1,2-Dibenzoylathan-Konzentrationen von 0,6 mM (Signalstärke ca. 2000 AU) - 5 mM (Signalstärke ca. 13000 AU) gefunden. Die gravimetrisch bestimmten Mengen (vgl. S.49) liegen innerhalb dieses Bereichs. Folgende Punkte sind auffallend:

- Pinakol-Signale: Wenig 1,2-Dibenzoylathan korreliert mit eher wenig Pinakolen und umgekehrt; meist korreliert viel 1,2-Dibenzoylathan (Signal ab 10000) mit viel Pinakolen.
- Umsatzdauer: Viel 1,2-Dibenzoylathan korreliert oft mit einer eher längeren Umsatzdauer, relativ zu Vergleichsansätzen.

<sup>23</sup> Es waren keine Geräte zur Messung der Bestrahlungsstärke verfügbar, weshalb die genutzten Lichtquellen hinsichtlich ihrer emittierten Lichtintensitäten qualitativ eingeteilt wurden (vgl. auch S.65 ff.).

<sup>24</sup> Alle hier genannten Bestrahlungsbedingungen werden im Kontext der Untersuchung eines etwaigen Intensitätseffekts (vgl. S.65 ff.) als „typischer Normalfall“ dieser Arbeit aufgefasst und dort zwei weiteren Extremfällen gegenübergestellt: Der Bündelung von vier UVA-LED-Quellen gegenüber Mikromaßstabsansätzen (entspricht Eintrag 8 in Tabelle 4) und der Bestrahlung nur mittels Streustrahlung (vgl. S.66).

### 3 Ergebnis-Teil

62

Eintrag	Det.signale [AU]		Pinakole			Umsatz (ca.)	Umsatzdauer (ca.) [min]	abgeschätz. Intensität
	ACP	1,2-DBZE	ACP-P.	ACP-BTP-P.	BTP-P.			
1	25000	2000	wenig	kaum	nein	100%	100	eher hoch
2	22000	2500	wenig	kaum	nein	100%	130	mittel
3	25000	5000	ja	wenig	kaum	100%	240	eher hoch
4	20000	10000	viel	ja	ja	100%	240	hoch für prep
5		2000	nein (noch)	kaum	ja	40%	vor. 500-600	gering
6		5500	kaum	ja	viel	75%	vor. 50	eher hoch
7		3500	nein (noch)	kaum	ja	40%	vor. 120	eher hoch
8	25000	2000	ja	kaum	nein	100%	10	sehr hoch
9		2500	nein (noch)	kaum	wenig	30%	vor. 120	gering
10	17000	12000	viel	viel	viel	100%	60	eher hoch
11	20000	8000	viel	viel	ja	100%	40	hoch
12	15000	13000	viel	viel	viel	100%	120	eher hoch
13	17000	12000	ja	ja	ja	100%	90	eher hoch
14	19000	11000	viel	ja	ja	100%	60	eher hoch
15	20000	5000	viel	wenig	kaum	100%	45	eher hoch
16	19000	9000	viel	ja	kaum	100%	60	eher hoch
17	15000	10000	viel	viel	viel	100%	60	hoch
18		5000	kaum	wenig	ja	65%	vor. 60	eher hoch
19		5000	kaum	wenig	ja	60%	vor. 60	eher hoch
20	18000	8000	wenig	wenig	ja	90%	vor. 100	mittel
21	18000	8000	viel	ja	ja	100%	90	eher hoch

Eintrag	UVA-LED	UVA	UVB	UVC	Glas	Temp. [°C]	Ansatz-Art	Weiteres
1	2	4			Boros.	ca.40	präp. 300 mL	
2	2		4		Boros.	ca.40	präp. 300 mL	
3	2n		4		Boros.	ca.40	präp. 300 mL	
4	2		4n		Quarz	ca.40	präp. 290 mL	
5			4		Boros.	ca.40	präp. 300 mL	
6	1				Quarz	ca.40	Mikro 3 mL	
7	1n				Quarz	ca.40	Mikro 3 mL	
8	2+2n				Quarz	ca.40	Mikro 3 mL	
9	1n 8 cm Abstand				Quarz	ca.40	Mikro 3 mL	
10	1n				Quarz	ca.40	Mikro 3 mL	H <sub>2</sub> O-frei
11	2n				Boros.	ca.40	Mikro 1 mL	HI-Bedingungen
12			4n		Quarz	20	Mikro 3 mL	
13			4n		Quarz	40	Mikro 3 mL	
14			4n		Quarz	60	Mikro 3 mL	
15			4n		Quarz	20	Mikro 3 mL	H <sub>2</sub> O-frei
16			4n		Quarz	ca.40	Mikro 3 mL	H <sub>2</sub> O-frei
17			4n + Reflekt.		Quarz	ca.40	Mikro 3 mL	
18			4n		Quarz	ca.40	Mikro 3 mL	ohne O <sub>2</sub> (= normal)
19			4n		Quarz	ca.40	Mikro 3 mL	mit O <sub>2</sub> (m.Luft spül.)
20			4		Quarz	ca.40	Mikro 3 mL	
21				4	Quarz	ca.40	Mikro 3 mL	

Tabelle 4: Clusteranalyse.

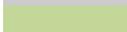
Alle gezeigten Experimente wurden 0,05 M angesetzt und gemäß der allgemeinen Arbeitstechnik für präparative Ansätze (vgl. S.174) oder für Mikromaßstabsansätze (vgl. S.175) bestrahlt, wenn nichts anderes angegeben ist. Weitere Daten aller Experimente sind im Anhang enthalten (vgl. S.253). Die Abkürzung „HI“ steht für *high-intensity*-Bedingungen (vgl. dazu S.61, S.170 und Abbildung 54C auf S.171).

**Legende und Anmerkungen:**

Bei Ansätzen mit vollständigem oder fast vollst. Umsatz:

	wenig 1,2-Dibenzoylolethen
	mittlere Menge an 1,2-Dibenzoylolethan
	viel 1,2-Dibenzoylolethen

Weiteres:

	Grau: Nicht vollst. umgesetzter Ansatz
	Grün-Schattierung: Pinakolmenge
	Violett-Schattierung: Umsatzdauer
	Braun-Schattierung: abgeschätzte Lichtint.

Notation:

n = neu

alt ist nicht markiert

**Annahmen zur Lichtintensität (qualitative Einteilung):**

UVA-LED sind intensiver als UV-Röhrenlampen

UVA-LED-neu sind intensiver als UVA-LED-alt

UVA-Röhren: Lampenalter wurde nicht betrachtet

UVB-Röhren-alt sind nicht mehr intensiv

UVB-Röhren-neu sind intensiv

UVB-Röhren-neu sind also intensiver als UVB-Röhren-alt

UVC-Röhren: Lampenalter wurde nicht betrachtet

UVC-Röhren sind intensiver als UVB-Röhren-alt

Abbildung 17: Legende der Clusteranalyse.

Nicht-ausgefüllte Stellen bedeuten, dass entweder nicht bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt worden ist, oder ein Eintrag hier keine Relevanz hat. Es ist zu beachten, dass die qualitative Einteilung jeweils abschätzungsweise vorgenommen wurde (zum Zweck einer qualitativen Abstufung) und mit einem Interpretationsspielraum behaftet ist. Es gelten die Annahmen zur Lichtintensität (rechts). Weitere Informationen zu den Lichtquellen sind auf S.170 gegeben.

**3.3.3 Temperaturabhängigkeit**

Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit fällt beim Vergleich der Clusteranalyse-Einträge 12, 13, 14 Folgendes auf:

- Mit steigender Temperatur steigt die Umsatzgeschwindigkeit. Die prinzipiellen Kurvenverläufe bzw. die entstandenen Komponentenverhältnisse sind dabei in grober Näherung erhalten. Das entspricht der Erwartung, dass im Allgemeinen auch photochemische Reaktionen<sup>[20]</sup> bzw. Radikalreaktionen<sup>[53]</sup> rascher bei höheren Temperaturen ablaufen können; dabei wiesen Photoreaktionen allgemein oft relativ geringe Temperaturabhängigkeiten auf<sup>[20]</sup> (auf der Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands mit kleineren Aktivierungsbarrieren<sup>[17]</sup> verlaufend). In einigen Fällen kann dies jedoch anders sein<sup>[19]</sup>, bspw. bei mehreren Konkurrenz-Desaktivierungsschritten eines betrachteten angeregten Zustands<sup>[20,223-225]</sup>, u.a. bei Konkurrenz aus intra- und intermolekularem HAT<sup>[224]</sup>.
- Bei 20°C entsteht am meisten 1,2-Dibenzoylolethan und am wenigsten Acetophenon, bei 40°C etwas weniger 1,2-Dibenzoylolethan bzw. etwas mehr Acetophenon, und bei 60°C noch weniger 1,2-Dibenzoylolethan bzw. noch mehr Acetophenon.
- Das bei 40°C durchgeführte Experiment (Eintrag 13) zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf wie jene zwischen 30-36°C (Einträge 17,18,20) unter Ventilator Kühlung. Es wurden jeweils vergleichbare Mengen in vergleichbarer Zeit gebildet. (Die genauen Temperaturen wurden aufgrund des Mikromaßstabs nur bei einigen wenigen exemplarischen Umsetzungen gemessen; je nach Raumtemperatur am Tag des Experiments schwankten die Werte.)

Fazit: Je höher die Temperatur ist, desto rascher findet der Umsatz statt; je länger die Umsatzdauer ist, desto mehr 1,2-Dibenzoylolethan wird gebildet.

### 3.3.4 Untersuchungen zum Wassergehalt des Lösemittels

Die meisten Experimente dieser Arbeit wurden aufgrund pragmatischer Überlegungen bzw. finanzieller und zeitlicher Rahmenbedingungen in Acetonitril der Qualität für die Chromatographie (Spezifikation:  $\geq 99,9\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} \leq 0,02\%$ , „Normalfall“) durchgeführt, und nicht mehr aufwändig getrocknet<sup>[49]</sup>. Um den Einfluss dieser Restmenge an Wasser abzuschätzen, wurden Experimente in folgenden Lösemitteln durchgeführt:

- „Wasserfreier Acetonitril“ (Spezifikation: 99,8%, max. 0,001% (w/w)  $\text{H}_2\text{O}$ ), kommerziell erworben).
- „Drastische Wasser-Anwesenheit“ (1:1-(v/v)-Mischung aus ACN und  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Beim Vergleich (normal vs.  $\text{H}_2\text{O}$ -frei, jew. UVB) bei jeweils identischen Temperaturen (Clusteranalyse-Eintrag 12 vs. 15 bzw. 13 vs. 16) findet der Umsatz jeweils rascher statt und weniger 1,2-Dibenzoyl-ethan entsteht. Bezieht man jeweils die kürzere Umsatzdauer mit ein, könnte der Fall vorliegen, dass in etwa ähnlich viel 1,2-Dibenzoyl-ethan gebildet wird. Die Quotienten der 1,2-Dibenzoyl-ethan-Mengen ähneln jeweils den Quotienten der Umsatzdauern (2,6 und 2,6 bzw. 1,5 und 1,3). Die ressourcen-schonende Vorgehensweise (Verzicht auf exakte Temperierung und Festlegung auf „Qualität für die Chromatographie“) wird u.a. gerechtfertigt durch diesen Vergleich, da ein ähnliches Verhalten des Systems in beiden Fällen beobachtet wurde.

Beim Vergleich der „ $\text{H}_2\text{O}$ -freien“-Experimente untereinander (Einträge 15 vs. 16, jew. UVB) zeigt sich bei Variation der Temperatur, dass bei 20°C (Eintrag 15) der vollständige Umsatz überraschenderweise und aus unbekanntem Gründen früher auftritt als bei 40°C (Eintrag 16). Dies ist gegensätzlich zum Trend der Temperaturabhängigkeitsexperimente (Einträge 12,13,14). Dort tritt mit sinkender Temperatur langsamerer Umsatz auf.

Beim Vergleich der „ $\text{H}_2\text{O}$ -freien“-Experimente untereinander (Einträge 10, UVA-LED vs. 16, UVB) führt längerwelliges bzw. intensiveres Licht bei vergleichbarer Umsatzdauer scheinbar zu einer höheren 1,2-Dibenzoyl-ethan-Bildung. Es ist nicht klar schlussfolgerbar, was für ein Effekt dies begründet; möglicherweise wurde ein Intensitäten-Effekt beobachtet. Auch stellt der Unterschied zwischen 12000 und 9000 AU keine sehr große Diskrepanz dar. Daten zu einem direkten Vergleich bei Nutzung des „normalen“ Lösemittels Acetonitril (Spezifikation: Qualität für die Chromatographie, *vide supra*) wurden nicht mehr erhoben.

Beim Vergleich zwischen einem „ $\text{H}_2\text{O}$ -freien“-Experiment (UVA-LED) vs. „drastische  $\text{H}_2\text{O}$ -Anwesenheit“ (UVA-LED) fällt auf, dass im „wasserfreien“ Ansatz anteilig mehr 1,2-Dibenzoyl-ethan gebildet wurde, und zwar relativ zur 1-Phenylcyclobutanol-Bildung (Abbildung 18). Obwohl im 1:1-Gemisch eine ähnliche Menge 1-Phenylcyclobutanol entstanden ist, tritt deutlich weniger 1,2-Dibenzoyl-ethan auf. Der Bezug auf andere Produktsignale wurde vorgenommen, da beide Ansätze zwar zu ähnlichen Umsätzen bestrahlt wurden, aber nicht vollständig umgesetzt wurden und unterschiedlich verdünnt wurden zur Messung. (Beide Ansätze sind nicht in der Clusteranalyse in Tabelle 4 aufgeführt, vgl. stattdessen Tabelle 34 auf S.255.)

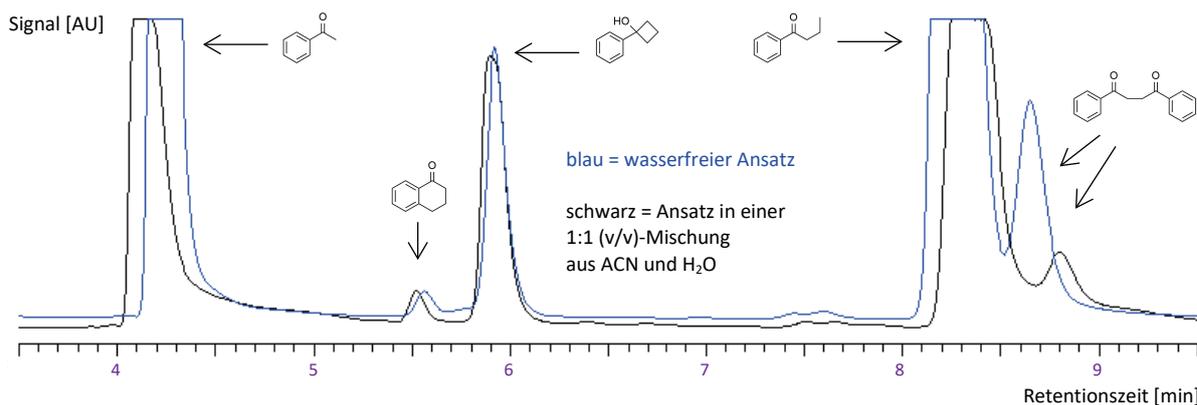


Abbildung 18: Vergleich zwischen „H<sub>2</sub>O-freier Umsetzung“ und „drastischer H<sub>2</sub>O-Anwesenheit“ durch überlagerte Darstellung beider Chromatogramme.

Blau: „Wasserfreier Ansatz“ (10 min UVA-LED-HI-Bed., nicht bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt, 1:10 verdünnt zur Messung).

Schwarz: Ansatz in einer 1:1-Mischung aus ACN und H<sub>2</sub>O (v/v) (10 min UVA-LED-HI-Bed., nicht bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt und in ähnlichem Maße umgesetzt, 1:1-verdünnt). Aufgrund der 1:1-Verdünnung zur Messung ist die Intensität der Basislinie verschieden und wurde rechnerisch zum visuellen Vergleich angepasst. (Weitere Erläuterungen im Fließtext.)

**Fazit:** Es ist davon auszugehen, dass die Experimente bei Nutzung von „normalem Acetonitril“ (für die Chromatographie) mit denen unter Verwendung von „wasserfreiem Acetonitril“ in etwa vergleichbar bzw. ähnlich sind, wenn man den Umsatz und dessen Dauer einbezieht. Bei sehr hoher Wasseranwesenheit (deutlich polareres Solvensgemisch) entsteht anteilig weniger 1,2-Dibenzoyl ethan.

### 3.3.5 Strahlungsintensitäts-Abhängigkeit der 1,2-Dibenzoyl ethan-Bildung

Die in dieser Arbeit verwendeten Bestrahlungsstärken wurden, aufgrund des Fehlens einer apparativen Möglichkeit zur regelmäßigen Bestimmung der Lichtemissionen, qualitativ und relativ zueinander eingeteilt in verschiedene Kategorien (vgl. auch S.61, S.170 und Abbildung 17 auf S.63), wobei speziell zur Untersuchung einer etwaigen Intensitätsabhängigkeit hier zwei weitere Extremfälle betrachtet werden, so dass drei qualitative Kategorien resultieren:

- „geringe“ Intensität (Extremfall)
- „typische“ Intensität („Normalfall“, vgl. S.61 und S.175)
- „sehr-hohe“ Intensität (Extremfall)

Im typischen und meist verwendeten Intensitätsbereich (vgl. S.175): Unter Betrachtung nur der vollständig umgesetzten Ansätze in der Cluster-Analyse fällt zunächst auf, dass kein klarer bzw. einfacher Zusammenhang zwischen Intensitäten und der 1,2-Dibenzoyl ethan-Bildung hergestellt werden kann. Mehrfach korreliert „viel“ 1,2-Dibenzoyl ethan mit eher hoher bis hoher Intensität (Clusteranalyse-Einträge 4,10,11,12,13,14,16,17,21). Es treten jedoch einige Ausreißer auf. Beim Vergleich der Mikromaßstabsansätze mit vielen (Eintrag 20) und mit wenigen (Einträge 13,17) Lampenbetriebsstunden wurde gefunden, dass die ältere Lampe zu einem geringeren Umsatz führt, was zur Erwartung einer verringerten Strahlungsintensität passt, aber auch mit einem geringeren kurzwelligem Strahlungsanteil aufgrund des Lampenalters behaftet sein kann. Die gebildete 1,2-Dibenzoyl ethan-Menge strebt aber einem vergleichbaren Wert wie in den Ansätzen mit neuen Lampen entgegen. Der genutzte Reflektor (Eintrag 17) bewirkt einen etwas schnelleren Umsatz und eine etwas geringere 1,2-Dibenzoyl ethan-Bildung als beim Referenzexperiment (Eintrag 13, schwacher und nicht sicherer Effekt, soweit kein Messfehler vorliegt).

Bei sehr-hoher-UVA-Intensität (vgl. S.175): Anders verhält sich das System gegenüber drastisch-hohen-UVA-Intensitäten: Bei gebündelter Verwendung von 4 UVA-LED-Strahlern (Eintrag 8) wird Butyrophenon am schnellsten umgesetzt und es entsteht am wenigsten 1,2-Dibenzoylathan (2500 AU). (Eine Temperaturerhöhung durch die gebündelten 4 UVA-LED-Quellen kann ausgeschlossen werden, da mit dem Quarz-Kühlmantel isotherm gearbeitet wurde (vgl. Abbildung 54 auf S.171 und das *low-cost*-Equipment<sup>[29]</sup>).

Bei geringer Strahlungsintensität: In einer zweiten Experimentalreihe wurde die Intensitäts-abhängigkeit in Richtung schwacher Intensitäten untersucht: Bei 20°C (Quarz-Kühlmantel) wurde die direkte Strecke zwischen einer UVB-Lampe und dem Quarz-Reaktionsgefäß abgeschirmt durch ein Stück schwarze Pappe, so dass nur Streustrahlung, reflektiert durch die Aluminiumfolie der Einhausung, auf das Reaktionsvolumen treffen konnte. Im Vergleichsexperiment wurde bei gleichen Bedingungen, nur ohne Abschirmung, eine UVA-LED-Lichtquelle nahe des Ansatzes (1 cm Abstand zum Kühlmantel) positioniert und die Ansätze zu vergleichbaren Umsätzen bestrahlt.

Man erkennt, dass bei Verwendung der intensiveren UVA-LED-Lampe anteilig mehr 1,2-Dibenzoylathan (ca.187%) gebildet wird als bei der relativ schwachen Intensität der reinen UVB-Streustrahlung (Diagramm 2 und Tabelle 5). Obwohl etwas mehr Butyrophenon umgesetzt wurde, wird ca. 10% weniger Acetophenon und ca. 10% weniger Yang-Produkt gebildet.

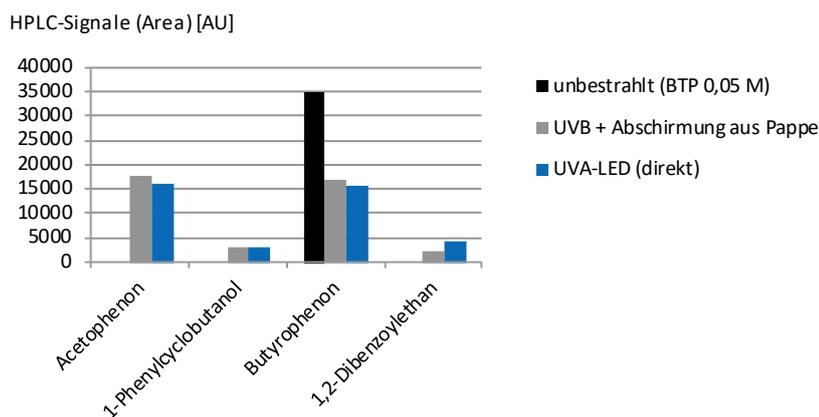


Diagramm 2: Vergleich „typischer“ (blau) mit „geringer“ Bestrahlungsintensität (grau). Die unbestrahlte Referenzprobe ist schwarz dargestellt (Erläuterungen im Fließtext).

Experiment	t(hv) [min]	Acetophenon	Yang-Prod.	Butyrophenon	1,2-Dibenzoylathan
1x UVB + Pappe, Quarz, 20°C	510	100%	100%	100%	100%
1x UVA-LED, Quarz, 20°C	60	91%	90%	92%	187%

Tabelle 5: Prozentualer Vergleich zwischen „geringer“ (Zeile 1) und „typischer“ Bestrahlungsintensität (Zeile 2). Die Werte in Zeile 1 wurden zum Vergleich als 100% gesetzt, und die Werte in Zeile 2 darauf bezogen ausgedrückt.

Fazit: Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass hinsichtlich einer ausgeprägten 1,2-Dibenzoylathan-Bildung eine untere und eine obere „Grenze der Strahlungsintensität“ vorhanden zu sein scheint. Außerhalb dieser Grenzen wird weniger 1,2-Dibenzoylathan gebildet als im mittleren Bereich mit „typischen“ Strahlungsintensitäten. In der Cluster-Analyse fällt konsistent damit auf, dass die höchste 1,2-Dibenzoylathan-Bildung in Quarzglas auftrat, das hinsichtlich sowohl UVA als auch UVB am transparentesten ist (vgl. S.62).

### 3.3.6 Wellenlängenabhängigkeit der 1,2-Dibenzoylethan-Bildung

Mögliche Wellenlängenabhängigkeit im UVB-UVC-Bereich: Der Vergleich der Signal-Zeit-Plots von mit UVB- (Clusteranalyse-Einträge 13,20) und mit UVC-Licht (Eintrag 21) bestrahlten Ansätzen zeigt im Rahmen der Messgenauigkeiten keinen Effekt, sondern ein in etwa gleiches Bild (Abbildung 19).

- Vergleich zwischen UVC und UVB-neu: Die 1,2-Dibenzoylethan-Bildung erscheint bei UVC-Nutzung geringer, bei vergleichbarer Acetophenon-Bildung.
- Vergleich zwischen UVC und UVB-alt: Butyrophenon wurde nicht vollständig umgesetzt; der etwas langsamere Butyrophenon-Umsatz kann intensitätsbedingt sein.
- Vergleich zwischen UVB-neu und UVB-alt: Der UVB-alt-Ansatz weist eine geringere 1,2-Dibenzoylethan-Bildung und einen langsameren Butyrophenon-Umsatz auf.

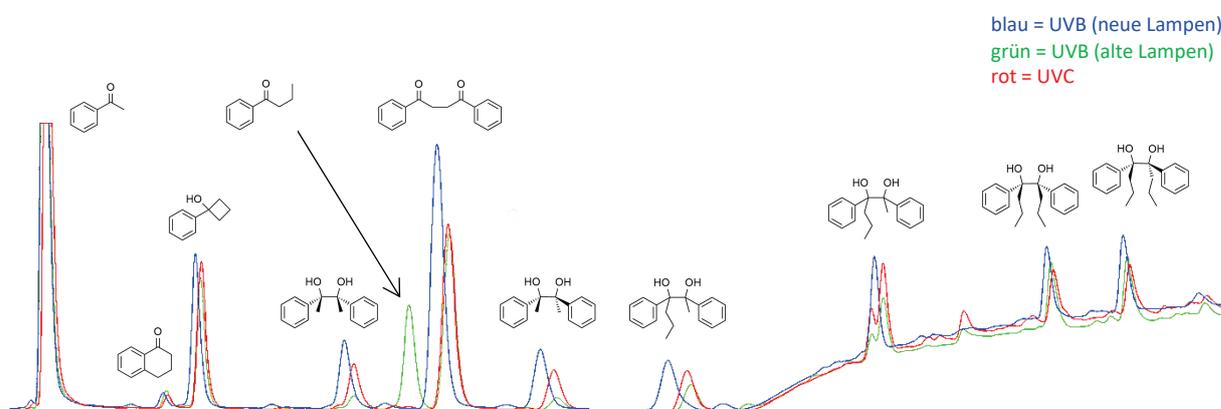


Abbildung 19: Überlagerte Chromatogramm-Ausschnitte des bestrahlten Butyrophenon-Systems zum Vergleich zwischen UVC-, UVB (neue Lampen)- und UVB (alte Lampen)-Licht. Erläuterungen im Fließtext. Aufgrund des Zeigens von Ausschnitten sind keine Dimensionen ([AU] und [min]) angegeben.

Vermutlich sind die Unterschiede intensitätsbedingt, denn ein deutlicher Hinweis auf einen Wellenlängeneffekt ist nicht erkennbar. Denkbar wäre zunächst auch der Verbrauch von 1,2-Dibenzoylethan und von Pinakolen in Sekundärphotoreaktionen nach Anregung durch UVC. In einem weiteren Experiment<sup>[220]</sup> (vgl. S.98) wurde deshalb überprüft, dass 1,2-Dibenzoylethan sowohl bei UVB- als auch bei UVC-Bestrahlung vergleichbar kaum umgesetzt wird. (1,2-Dibenzoylethan-Signal: Stammlösung 55624 AU, UVC-Ansatz 54644 AU und UVB-Ansatz 54483 AU.) Damit kann ausgeschlossen werden, dass bei UVC-Nutzung ein relevanter Teil des gebildeten 1,2-Dibenzoylethans bereits wieder umgesetzt wird.

Mögliche Wellenlängenabhängigkeit im UVA-UVB-Bereich: Generelle Beobachtung: Präparative Ansätze mit hohen 1,2-Dibenzoylethan- und Pinakol-Signalen konnten nur bei der Kombination von „neuen UVB-Lichtquellen“ (Röhrenlampen mit wenigen Betriebsstunden) mit Quarzglas-Reaktionsgefäßen erhalten werden. Nicht alle dieser Ansätze wurden ausgewertet und in die Clusteranalyse integriert.

Präparative Ansätze in der Clusteranalyse (vgl. S.62): Eine hohe 1,2-Dibenzoylethan-Bildung liegt nur vor bei Prep-Eintrag 4 (10000 AU) vs. Prep-Einträge 1,2,3 (2000-5000 AU). Der alleinige Einsatz von UVA-Licht führte beim Vergleich der präparativen Ansätze (Einträge 1 vs. 2,3,4) zur geringsten 1,2-Dibenzoylethan-Bildung.

Mikromaßstabsansätze in der Clusteranalyse (vgl. S.62): Eine hohe 1,2-Dibenzoylathan-Bildung wurde bei den Mikromaßstabseinträgen 12,13,14,17 (10000-13000 AU) unter Nutzung neuer UVB-Lampen und Quarzglas beobachtet. Die Einträge 11 (Borosilikat-Glas) und 20 (alte UVB-Lampen) zeigen vergleichsweise geringere Signalstärken (jew. 8000 AU).

**Fazit:** UVB-UVC-Vergleich: Es konnten keine Hinweise auf einen Wellenlängeneffekt beim UVB-UVC-Vergleich gefunden werden. Die geringen Unterschiede der Chromatogramme (UVB mit neuen Lampen und UVC) könnten intensitätsbedingt sein.

UVA-UVB-Bereich: Das in Quarz-Reaktionsgefäßen ungehinderte „Hinzumischen“ von kürzerwelligem UVB-Strahlungsanteil scheint in erhöhten 1,2-Dibenzoylathan- und Pinakol-Bildungen zu resultieren. Die quantitative Abgrenzung dieses Befunds von anderen Einflüssen liegt jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

### 3.3.7 Umsetzung von Butyrophenon in wasserfreiem Benzol

Zwei 0,05 M Butyrophenon-Vergleichsexperimente wurden in „wasserfreiem“ Benzol durchgeführt (Spezifikation 99,9%, 0,01% H<sub>2</sub>O, vgl. S.172). Apparativ bedingt wurden in den hier aufgeführten Experimenten größere Area-Signale gemessen als in den anderen Experimenten, was vermutlich in der geringeren gewählten Flussrate von 0,7 mL min<sup>-1</sup> und einer neuen Detektorlampe begründet ist. Die Flussrate von 0,7 mL min<sup>-1</sup> wurde gewählt, da das analytische Säulentandem bei höheren Flussraten (0,9-1 mL min<sup>-1</sup>) einen derart hohen Gegendruck hervorrief, dass das obere Drucklimit erreicht wurde und die Messungen automatisch abgebrochen wurden. Die gemessenen Area-Signalwerte wurden daher zur Vergleichbarkeit mit den anderen Werten in der Clusteranalyse (vgl. S.62) mit dem Faktor 0,75 korrigiert (Annahme: Lineares Verhalten). Die Daten sind nicht in der Clusteranalyse, sondern separat in Tabelle 6 und in Abbildung 20 gezeigt.

HPLC-Signale (Area) [AU] der Komponenten (B)									Pinakol-Signale: (C)		
Zeile	t(hv) [min]	Bed.(A)	ACP	1-Tet	Yang-Prod.	BTP	ACP-P (D)	1,2-DBZE	ACP-P	ACP-BTP-P	BTP-P
1	0	0	0	0	0	36449	0	0			
2	30	4x UVB	26066	745	4943	13688	4109	10853	viel	ja	ja
3	60	4x UVB	23951	974	4835	2951	6397	11637	viel	ja	ja
4	90	4x UVB	19962	1003	4143	501	7024	10705	viel	ja	ja
5	10	UVA-HI	16431	611	4694	379	8135	21674	viel	viel	viel

Tabelle 6: HPLC-Signale der 0,05-molaren Butyrophenon-Ansätze in wasserfreiem Benzol.

(A) 4x UVB = 4x UVB-Röhrenlampen + Aluminium-Reflektor; UVA-HI = 2x UVA-LED-Lampen in jew. 1 cm Abstand („high intensity“-Bedingungen, vgl. S.61, S.175 und Abbildung 54 auf S.171).

(B) Alle Komponenten wurden aufgrund des typischen Musters der Elutionsreihenfolge und massenspektrometrisch identifiziert. Butyrophenon eluierte wider Erwarten früher bzw. vor der ersten ACP-Pinakol-Fraktion, vermutlich aufgrund der verminderten Flussrate. Butyrophenon konnte auch anhand der Retentionszeit der unbestrahlten Probe zugeordnet werden.

(C) Die typischen Signale der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Pinakol-Spezies sind hier qualitativ gezeigt; der Farbcode entspricht jenem der Clusteranalyse auf S.62. Die Signale wurden massenspektrometrisch identifiziert.

(D) Es ist die Summe der Signale beider Acetophenon-Pinakol-Fractionen gezeigt.

UVB-Bestrahlung (Zeilen 1-4): Qualitativ tritt in Benzol dasselbe Bild der Komponentenmischung wie im Fall von Acetonitril (ACN) als Lösemittel auf. 1,2-Dibenzoylathan wird in der typischen, auch in ACN beobachteten Signalstärke von ca. 10000 AU gebildet. Ebenfalls analog wurden entsprechende Pinakolsignale gefunden. Beim Vergleich des zeitlichen Verlaufs fällt auf, dass die Signale von Acetophenon, Yang-Produkt und 1,2-Dibenzoylathan während der fortschreitenden Bestrahlung leicht abnehmen, was in ACN meist nicht oder nur in geringerem Ausmaß beobachtet wurde. Möglicherweise kommt es in Benzol leichter zu Weiterreaktionen der Photoprodukte. Der Grund könnten aber auch Pipettier- bzw. Injektions-Ungenauigkeiten sein. Ob dabei auch weiterhin 1,2-Dibenzoylathan „direkt“ aus Acetophenon gebildet wird (vgl. S.71), kann hier nicht entschieden werden, da auch das 1,2-Dibenzoylathan-Signal leicht abnimmt.

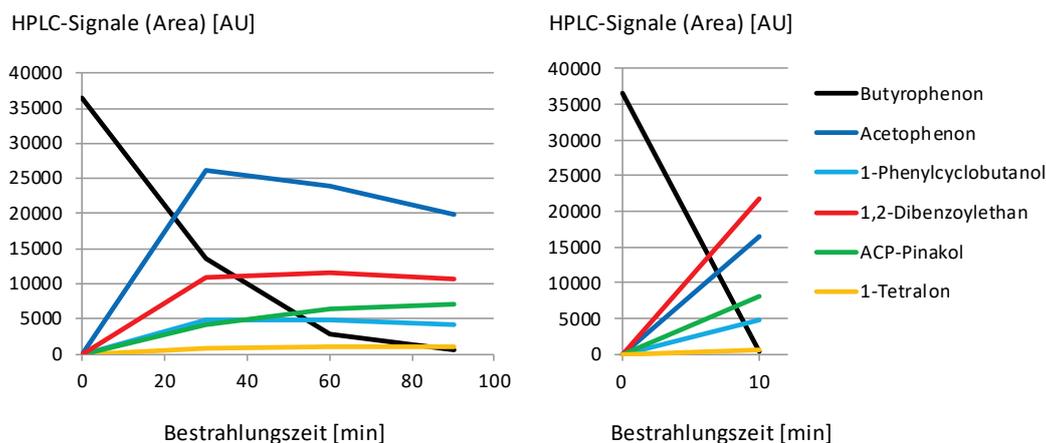


Abbildung 20: Komponentensignal-Zeit-Auftragung der Butyrophenon-Ansätze in Benzol.

Gezeigt sind die Komponentensignal-Zeit-Auftragungen von Butyrophenon, Acetophenon, 1-Phencyclobutanol, 1-Tetralon, 1,2-Dibenzoylathan und der Summe beider ACP-Pinakol-Signale. (Um eine „Überfrachtung“ der Plots zu vermeiden, sind weitere Pinakol-Signale nicht gezeigt). Die Signale wurden rechnerisch angepasst (linear-approximiert) an die übrigen im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Signalgrößen (Erläuterungen im Fließtext).

Links: UVB-Bestrahlung.

Rechts: 10-minütige high-intensity-Bestrahlung mittels zweier UVA-LED-Lichtquellen. Es konnte aufgrund apparativer Probleme leider nur der gezeigte eine Zeitschritt gemessen werden, weshalb der „Plot“ zwangsläufig Geraden ergibt.

UVA-high-intensity-Bestrahlung (Zeilen 1 und 5): Auffallend ist jedoch, dass bei 10-minütiger Bestrahlung bei hohen UVA-Intensitäten die im Vergleich zu allen Experimenten stärksten 1,2-Dibenzoylathan-Signale bzw. entsprechend starke Pinakol-Signale beobachtet wurden. Das Ergebnis ist konsistent mit den Beobachtung in ACN, dass typischerweise auch viele Pinakole entstehen, wenn viel 1,2-Dibenzoylathan gebildet wird. Ein schwaches Butyrophenon-Signal ist noch vorhanden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass durch Bestrahlung für 10 min ungefähr der Punkt des vollständigen Butyrophenon-Umsatzes getroffen wurde, also der Übergang in das Acetophenon-System gerade noch nicht ganz vollzogen worden ist. Aufgrund des Wegfallens weiterer HPLC-Messmöglichkeiten durch zu hohen Gegendruck des Säulentandems wurde nur ein Zeitschritt (10 min) im UVA-Fall gemessen.

Fazit: Die in Benzol gebildete Produktkomponentenmischung ist vergleichbar mit der in ACN gebildeten Produktkomponentenmischung. Die 1,2-Dibenzoylathan-Bildung geschieht in vergleichbarer Größenordnung (ähnliche 1,2-Dibenzoylathan-Signalintensitäten von mindestens 10000 AU) und zeitlich in einer vergleichbaren Dauer (zwischen ca. 60-120 min bis zum vollständigen Umsatz). Bei hohen UVA-Intensitäten wird besonders viel 1,2-Dibenzoylathan bzw. werden besonders viele Pinakole gebildet.

### 3.3.8 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Variation der Reaktionsparameter der photochemischen Umsetzung des Butyrophenon-Systems

Bei Festlegung auf das im Rahmen dieser Arbeit genutzte Lösemittel „Acetonitril - Qualität für die Chromatographie“ wurde gefunden:

- Eine erhöhte 1,2-Dibenzoylethan-Bildung korreliert mit einer erhöhten Pinakolbildung.
- Im Bereich von 0,05 M-Butyrophenon-Eduktkonzentration besteht ein Eduktkonzentrations-Optimum der 1,2-Dibenzoylethan-Bildung; bei 0,0005 M-Butyrophenon-Einsatz wird kein nachweisbares 1,2-Dibenzoylethan gefunden.
- Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto rascher wird Butyrophenon umgesetzt.
- Eine erhöhte 1,2-Dibenzoylethan-Bildung korreliert mit längerer Umsatzdauer.
- Eine erhöhte 1,2-Dibenzoylethan-Bildung tritt auf bei Verwendung relativ hoher, aber nicht sehr hoher Strahlungsintensität.
- Möglicherweise bewirkt die Einstrahlung eines gewissen UVB-Wellenlängenbereichs, der bei Verwendung von UVB-Röhrenlampen mit wenigen Betriebsstunden und bei Nutzung von Quarzglas als Reaktionsgefäßmaterial vorhanden ist, eine erhöhte 1,2-Dibenzoylethan-Bildung.

Zum Wassergehalt des Lösemittels:

- Es existiert kein generell großer Unterschied zwischen der Umsetzung bei Wasseranwesenheit gemäß „Qualität für die Chromatographie“ und in „wasserfreiem“ Solvens, außer dass der Umsatz im letzteren Fall rascher abläuft.
- Bei drastischer Wasseranwesenheit (1:1-(v/v)-Mischung aus ACN und H<sub>2</sub>O) scheint weniger 1,2-Dibenzoylethan gebildet zu werden.
- Weitere Aspekte des Wassergehalt-Einflusses stehen im Widerspruch zu den genannten Befunden und bedürfen zukünftig genauerer Untersuchungen (Temperatur, Strahlungswellenlängen und Strahlungsintensität).

Im unpolaren Lösemittel Benzol entsteht eine prinzipiell vergleichbare Produktmischung in vergleichbarer Zeit, wobei jedoch bei hohen UVA-Intensitäten besonders viel 1,2-Dibenzoylethan gebildet wird.

### 3.4 Untersuchungen zu den Bildungswegen von 1,2-Dibenzoylathanen und der Pinakole

1,2-Dibenzoylathan könnte auf mehreren Wegen gebildet werden (vgl. theoretischer Teil). In den folgenden Experimenten wurden Indizien zur Unterscheidung dieser Bildungswege gesammelt.

#### 3.4.1 Untersuchung des reinen Acetophenon-Systems

Auch im reinen Acetophenon-System tritt nach Bestrahlung ein zum 1,2-Dibenzoylathan passendes Signal auf. In Abbildung 21 ist ein exemplarisches Chromatogramm („analytisches Trennsystem für das Butyrophenon-System“, vgl. S.176) des für 60 min mittels *high-intensity*-UVA-LED-Bedingungen bestrahlten reinen Acetophenon-Systems im Mikromaßstab gezeigt (vgl. Tabelle 34 auf S.255). Es ist überlagert dargestellt mit einem typischen Chromatogramm des Butyrophenon-Systems.

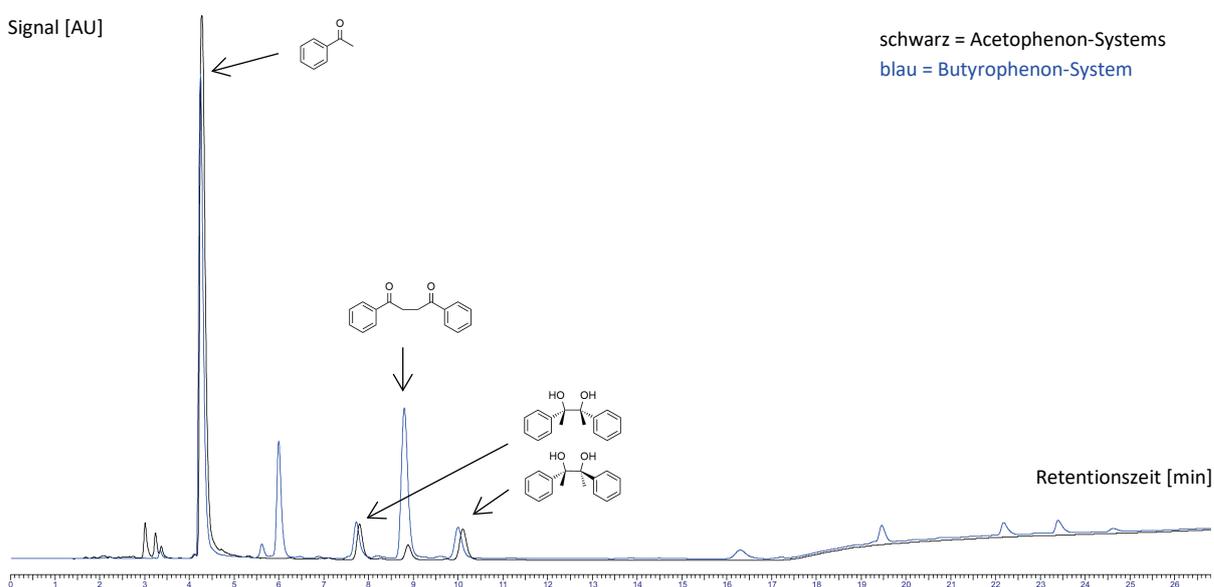


Abbildung 21: Überlagerte Chromatogramme des bestrahlten Acetophenon- und Butyrophenon-Systems. Es wurde jeweils bei  $0,9 \text{ mL min}^{-1}$  chromatographiert (Erläuterungen im Fließtext). Ansätze: Acetophenon-A13-07-18-1 und Butyrophenon-A10-07-18 (Eintrag 4 der Clusteranalyse, vgl. S.62, Reihe U).

Bei Variation der Bestrahlungszeit wird erkennbar, dass im reinen Acetophenon-System zunächst die Acetophenon-Pinakol-Signale auftreten, bevor das 1,2-Dibenzoylathan-Signal detektierbar wird.

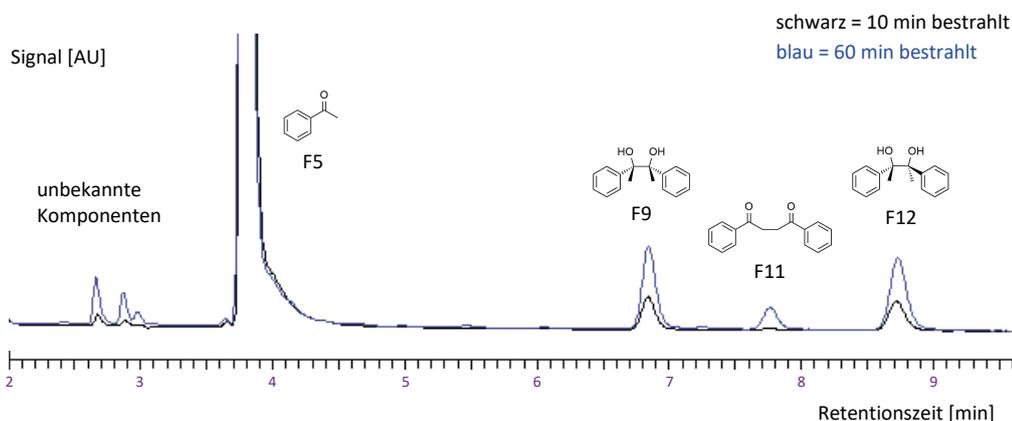


Abbildung 22: Komponentensignale des für 10 min und für 60 min bestrahlten Acetophenon-Systems (Mikromaßstab). Es wurde jeweils chromatographiert bei  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ .

Zur massenspektrometrischen Untersuchung<sup>25</sup> der vier Hauptfraktionen (F5, F9, F11, F12) wurde das analytische Trennsystem mit einer Probe eines für 60 min bestrahlten Mikromaßstabsansatzes überladen (Reihe Q, vgl. Tabelle 34 auf S.255, Chromatogramm nicht gezeigt) und die Fraktionen händig zur APCI- und ESI-Messung aufgefangen (Tabelle 7). Die früh-eluierenden unbekanntenen Komponenten wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgefangen und nicht untersucht.

## MS-Untersuchung der Fraktionen des reinen Acetophenon-Systems

F5 APCI	F5 ESI	F9 APCI	F9 ESI	F11 APCI	F11 ESI	F12 APCI	F12 ESI
149,022+		149,024+				149,024+	
167,034+		167,034+		161,059+		167,034+	
				239,106+	261,09+		
279,159+		279,161+	265,12+			279,161+	265,12+
		391,2843+				391,2843+	
	413,27+		413,27+				413,27+
					499,20+		
	803,56+						
weitere		weitere		weitere		weitere	

## Legende:

<span style="background-color: #0070C0; color: white; padding: 2px;"> </span>	entspricht 1,2-Dibenzoyloethan
<span style="background-color: #00B0F0; color: white; padding: 2px;"> </span>	entspricht ACP-Pinakol
<span style="background-color: #92D050; color: white; padding: 2px;"> </span>	unbekannte Verunreinigung (Summenformel C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> oder C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )
<span style="background-color: #A9A9A9; color: white; padding: 2px;"> </span>	Weichmacher-Verunreinigung

Die Weichmacher-Verunreinigungen wurden (generell in dieser Arbeit) mit Hilfe der folgenden Websites zugeordnet (beide letztmalig aufgerufen am 21.04.2020):  
<http://www.southampton.ac.uk/~msweb/help/contamination+.html>  
<https://www.maconda.bham.ac.uk/index.php>

## Adduktanalyse

1,2-Dibenzoyloethan	mono. Masse	Summenformel
M+H	239,1072047	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>
M+Na	261,0891490	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Na
M+H <sub>2</sub> O+Na	279,0997137	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> Na
2M+Na	499,1885287	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Na
ACP-Pinakol		
M+H	243,1385048	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub>
M+Na	265,1204491	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Na
M+2H <sub>2</sub> O+H	279,1596342	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub>
M+H <sub>2</sub> O+Na	283,1310138	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> Na
2M+Na	507,2511289	C <sub>32</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Na
Weichmacher		
Phthalsäureanhydrid		
M+H	149,023869	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure		
M+H	167,0344337	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub>
Diisooctylphthalat		
M+H	391,284835	C <sub>24</sub> H <sub>39</sub> O <sub>4</sub>
M+Na	413,266779	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub> Na
2M+Na	803,543789	C <sub>48</sub> H <sub>76</sub> O <sub>8</sub> Na
unbekannte Verunreinigungen		
M+H	161,0602545	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>
M+Na	161,05784884	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Na

Tabelle 7: Massenspektrometrie-Daten des reinen Acetophenon-Systems.

Der Ansatz (Reihe Q) wurde für 60 min mittels 2x UVA-LED neu (HI-Bed.) bestrahlt. Es wurden keine hochaufgelösten Spektren gemessen. Es wurden die Hauptfraktionen der HPLC-Trennung analysiert. Fraktion F5 sollte hauptsächlich aus Acetophenon bestehen (Retentionszeit); daneben ist möglicherweise auch Acetophenon-Pinakol als Ko-Eluent enthalten; das 279,159-Signal könnte jedoch auch Dibutylphthalat entsprechen. Die Fraktionen F9 und F12 sind *de facto* identisch.

In der Hauptfraktion F5 wurden massenspektrometrisch Signale gefunden, die zu Weichmacher-Verunreinigungen und zu Acetophenon-Pinakol (als dadurch bestätigter Ko-Eluent) passen. Acetophenon selbst war mittels beider Ionisationsmethoden nicht detektierbar, was anhand einer käuflich erworbenen Referenz überprüft wurde. Die Fraktionen F9, F11 und F12 bestehen laut Massenspektrometrie (neben typischen Verunreinigungen) aus Acetophenon-Pinakol (F9 und F12) bzw. 1,2-Dibenzoyloethan (F11). Es wurden massenspektrometrisch also nur Ergebnisse erhalten, die gemäß Retentionszeit bestehende Hypothesen stützen. Eine Ausnahme stellt Fraktion 11 dar, in der auch eine unbekanntene Komponente (mit relativ schwachem Signal) präsent ist. Ihre Summenformel lässt auf verschiedene kleine organische Moleküle rückschließen. Da die Komponente via ESI nicht auftritt, ist es relativ unwahrscheinlich, dass sie eine Hydroxyfunktion enthält (Aussage Dr. Alexander Schießler, MS-Abteilung der TU Darmstadt). Via APCI tritt das Signal auf. Es ist schwächer als das

<sup>25</sup> Anmerkung zur Genauigkeit der MS-Daten: Gemäß Informationen der MS-Abteilung der TU Darmstadt liegen den MS-Daten dieser Arbeit verschiedene Genauigkeiten zugrunde. Es erfolgte die Angabe von zwei (Routinemessungen) - fünf (*high resolution*) Nachkommastellen und kostengünstige Kompromisse dazwischen. Dies ist auf S.180 im experimentellen Teil genauer erklärt.

1,2-Dibenzoylathan-Signal. Die Masse der Summenformel  $C_{10}H_9O_2$  liegt näher am gemessenen Wert als jene der Summenformel  $C_8H_{10}O_2Na$ . Die Identität dieser Verbindung bleibt unklar, möglicherweise ist sie schlichtweg eine Verunreinigung, die schon im gekauften Edukt enthalten war, oder ein Fragment des 1,2-Dibenzoylathans. Für Letzteres spricht, dass die Differenz zwischen 238 au - 161 au = 77 au beträgt, was einem Phenylring entspräche, und es vorkommen kann, dass Phenylringe abgespalten werden nach der Ionisierung.

Vergleich der im Butyrophenon- und im Acetophenon-System gebildeten 1,2-Dibenzoylathan-Menge:

In Tabelle 8 sind die detektierten 1,2-Dibenzoylathan-Signale mehrerer, für etwa 10 min oder 60 min mittels UVA-LED-Lichtquellen bestrahlter 0,05 M-Acetophenon-System-Ansätze (HI-Bedingungen) gezeigt (vgl. Tabelle 34 auf S.255) und den detektierten 1,2-Dibenzoylathan-Signalen der Butyrophenon-Ansätze aus der Clusteranalyse gegenübergestellt.

<u>Butyrophenon-System</u>			<u>Acetophenon-System</u>		
Eintrag Cluster- analyse	Bestrahlungszeit [min] bis zum vollst. Edukt-Umsatz	1,2-DBZE- HPLC-Signal (Area) AU	1,2-DBZE- HPLC-Signal (Area) AU	Bestrahlungs- zeit [min]	Ansatz- bezeichnung
Präparative Ansätze (300 mL):					
1	100	2000	590	240	ACP-A10-5-17
2	130	2500			
3	240	5000			
4	240	10000			
	<b>Mittelwert</b>	<b>4875</b>	<b>590</b>		
Mikromaßstab-Ansätze (3 mL oder 1 mL):					
8	10	2000	zum Vergleich bei kurzer Bestrahlung:		
10	60	12000			
11	40	8000			
12	120	13000			
13	90	12000			
14	60	11000			
15	45	5000			
16	60	9000	413	60	ACP-Reihe G
17	60	10000	559	60	ACP-Reihe Q
20	100	8000	728	60	ACP-A13-07-18-1
21	90	8000	747	64	ACP-A13-07-18-2
<b>Mittelwerte</b>	<b>67</b>	<b>8909</b>	<b>612</b>	<b>61</b>	

Tabelle 8: Vergleich der im Butyrophenon- und im Acetophenon-System gebildeten 1,2-Dibenzoylathan-Menge.

Die eingetragenen Ansätze verschiedener Größenordnungen (präparativ und Mikromaßstab) wurden unter ähnlichen aber nicht immer exakt gleichen Parametern bestrahlt (Lichtquellen, Strahlungsintensitäten (verschieden auch durch Alterung der Lichtquellen), Glasgerät, Temperatur), weshalb die Messwerte variieren. Die Butyrophenon-Ansätze sind bis zu vollständigem Umsatz bzw. bis zu einem Umsatz von > 90% (Eintrag 20) bestrahlt worden. Bestrahlungszeiten wurden teilweise gemittelt bzw. gerundet, bspw. wurden 64 min als vergleichbar mit 60 min angenommen (ACP-A13-07-18-2). Alle Ansätze (Butyrophenon und Acetophenon) waren 0,05 M und wurden entweder 1:10 zur Messung verdünnt oder linear extrapoliert von 1:100-Verdünnung zur 1:10-Verdünnung (Näherung).

Durch Vergleich der Mittelwerte (blau hervorgehoben) der gemessenen HPLC-Detektor-Areas der 1,2-Dibenzoylathan-Fraktion ergibt sich in etwa ein Unterschied um den Faktor 10. Basierend auf Daten externer Kalibration mit käuflich erworbenem 1,2-Dibenzoylathan kann dabei ein linearer Zusammenhang zwischen Signalintensität und Konzentration näherungsweise angenommen werden (vgl. S.51). Beim Mikromaßstabs-Acetophenon-System hat auch nach 60 min kaum Umsatz stattgefunden. Um das 0,05 M-Butyrophenon-System mittels eines vergleichbaren experimentellen Aufbaus in Borosilikat-Vials unter *high-intensity*-Bedingungen vollständig umzusetzen, sind typischerweise ca. 30-40 min Bestrahlungszeit nötig (vgl. Butyrophenon-Eintrag 11 in Tabelle 4).

Das zeitlich-verzögerte Auftreten der 1,2-Dibenzoylathan-Fraktion:

Vermutlich sind weitere oxidierte Produkte entstanden, denen jedoch aufgrund des Fokus dieser Arbeit nicht weiter nachgegangen wurde:

- Frühe, nicht untersuchte Fraktionen: Gemäß Chromatogramm-Vergleichs (Acetophenon-System vs. 2-Phenacylacetonitril, vgl. S.44) ist es plausibel, dass 2-Phenacylacetonitril eine der oxidierten Spezies ist.

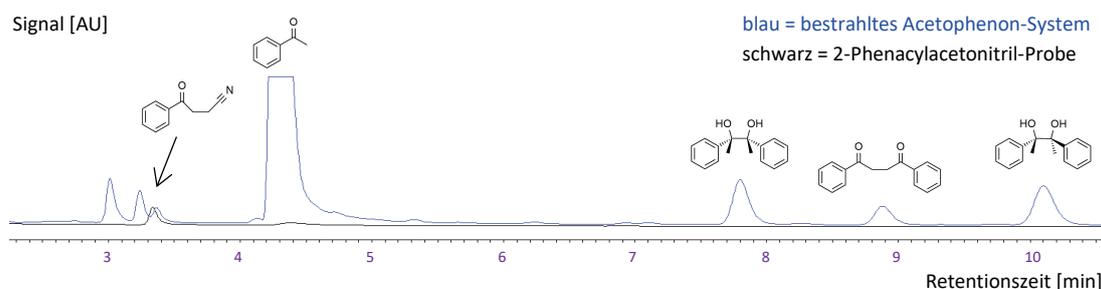


Abbildung 23: Überlagerte Chromatogramm-Ausschnitte des bestrahlten Acetophenon-Systems und einer 2-Phenacylacetonitril-Probe (Ausschnitt).

- Möglicherweise tritt Ko-Elution eines unbekanntes Produkts in Fraktion 11 (vgl. Massenspektrometrie) oder in anderen Fraktionen auf, da nicht alle Verbindungen mittels APCI- oder ESI-Ionisation detektierbar bzw. ionisierbar sind.

Ausgeschlossen werden folgende Möglichkeiten:

- Weitere Produkte könnten derart schwach absorbieren, dass sie kein Signal hervorrufen. Da bei 200 nm Detektorwellenlänge gemessen wurde, würde dies bedeuten, dass *de facto* auch die Phenylringe des Acetophenon-Grundkörpers gesättigt worden sein müssten, was sehr unwahrscheinlich ist und daher ausgeschlossen wird.
- Weitere Produkte könnten aufgrund höherer Unpolarität auf der Säule verbleiben: Dies ist ebenfalls unwahrscheinlich durch die Spülprozedur nach jeder HPLC-Messung, wobei keine weitere eluierende Fraktion beobachtet wurde.
- Suggestion der verzögerten Bildung durch nicht-lineare Detektor-Signale beider Stoffklassen (Pinakole vs. 1,2-Dibenzoylathan): Dies konnte durch externe Kalibration ausgeschlossen werden (vgl. S.51).
- Ko-Elution von gebildetem 1,2-Dibenzoylathan in anderen Fraktionen, v.a. der Haupt-Fraktion F5: Dies konnte durch Massenspektrometrie ausgeschlossen werden.
- 1,2-Dibenzoylathan könnte bereits wieder durch Photoreaktion verbraucht worden sein: Dass dies den Verbrauch der Majorität des gebildeten 1,2-Dibenzoylathans bedeuten würde ist unwahrscheinlich vor dem Hintergrund der im Rahmen der Arbeit untersuchten relativen Photoreaktionsträgheit von 1,2-Dibenzoylathan (vgl. S.98), auch da es gegenüber HAT-Donatoren v.a. Photoreduktionsprodukte bildet, die später eluieren als 1,2-Dibenzoylathan (vgl. S.99 ff.).

Fazit zur Untersuchung des reinen Acetophenon-Systems: Eine geringe 1,2-Dibenzoylathan-Bildung aus dem Acetophenon-System wurde beobachtet. Im Bild radikalischer  $\alpha$ -C-H-Abstraktionen würde dies dem nicht- $\alpha$ -C-substituierten Fall eines Alkylphenylketons entsprechen.

### 3.4.2 Untersuchung des reinen Propiophenon-Systems

Als Modellreaktion zur Abschätzung des Einflusses des Vorhandenseins eines Alkylsubstituenten an der  $\alpha$ -C-Position der Keto-Verbindungen wurde das Propiophenon-System untersucht (Bestrahlung 0,05 M in ACN mittels UVA-LED-Lampen, PRP-A30-05-18, Reihe E) und mit dem reinen Acetophenon-System verglichen (ACP-A13-07-18-1, vgl. Tabelle 34 auf S.255 und S.71 ff.). Die überlagerten Chromatogramme sind in Abbildung 24 gezeigt.

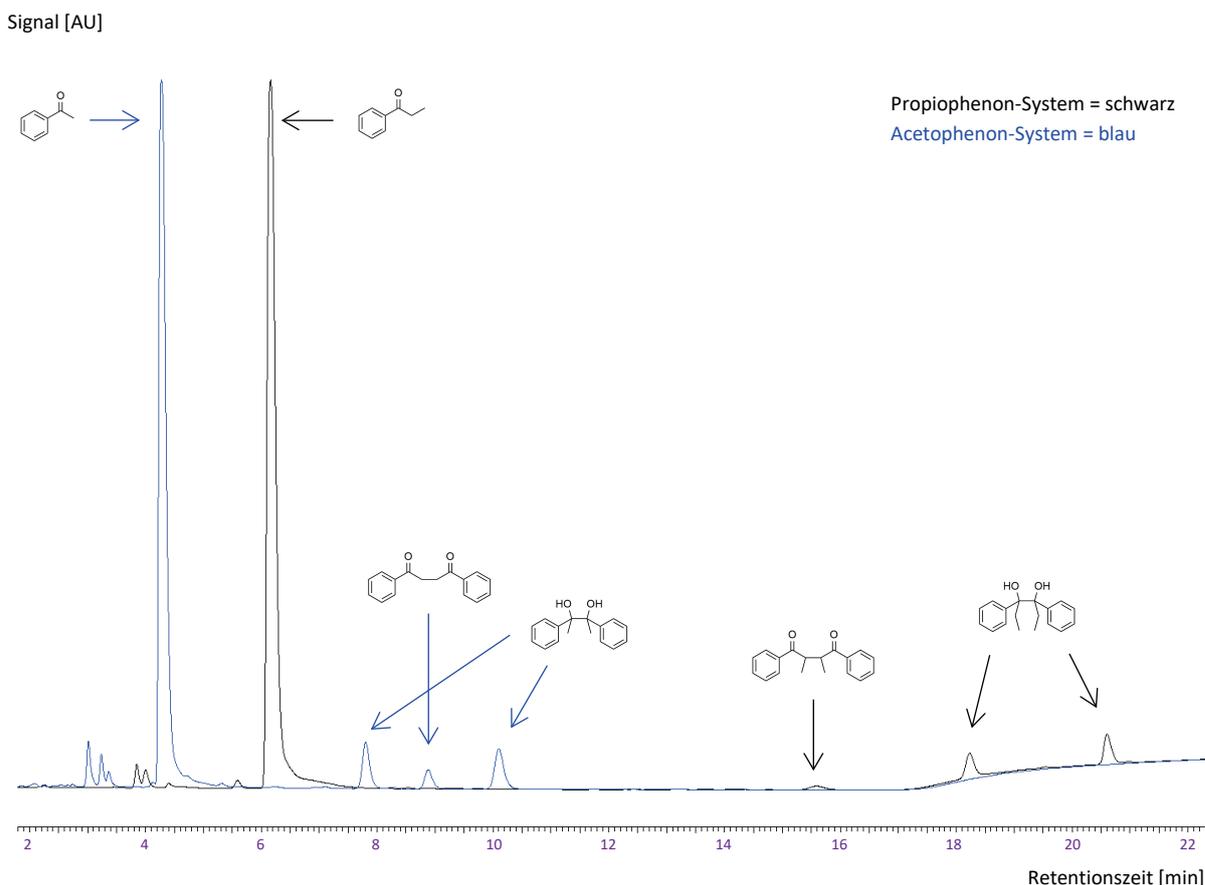


Abbildung 24: Überlagerte Chromatogramme des bestrahlten Propiophenon-Systems und des bestrahlten Acetophenon-Systems. (PRP-A30-05-18 und ACP-A13-07-18-1). Massenspektrometrisch konnten die markierten Fraktionen den erwarteten Produkten zugeordnet werden. Die früh-eluierenden Produkte wurden nicht untersucht. Die MS-Messungen waren nicht ganz exakt kalibriert, aber ausreichend zur Identifizierung der Komponenten und mit vergleichbarem Fehler einer Abweichung von ca. 0,008 Masseeinheiten bei allen untersuchten Fraktionen.

Die drei markierten Produkt-Fraktionen wurden APCI- und ESI-massenspektrometrisch als 2,3-Dibenzoylbutan bzw. Propiophenon-Pinacol (PRP-Pinacol) identifiziert, allerdings sind in den Spektren auch weitere unbekannte Komponenten bzw. Verunreinigungen erkennbar. Es ergibt sich ein mit dem Acetophenon-System vergleichbares Bild, wobei die Propiophenon-Produkte erwartungsgemäß später eluieren aufgrund des jeweils größeren Alkylgerüsts. Es fällt auf, dass nur eine Fraktion 2,3-Dibenzoylbutan gefunden wurde, obwohl Stereoisomere zu erwarten sind. Eine sehr schwach erkennbare Fraktion bei 14,2 min Retentionszeit wurde nicht gesammelt bzw. analysiert (nicht gezeigt). Möglicherweise eluieren alle Diastereomere zufällig gemeinsam oder die nicht-gesammelte Fraktion entspricht dem anderen Stereoisomerenpaar und ist aus noch unbekanntem Gründen nicht in äquimolaren Mengen gebildet worden wie die identifizierte 1,2-Dibenzoylbutan-Fraktion.

Beim Vergleich der HPLC-Signale der gleichbehandelten Acetophenon- und Propiophenon-Systeme fällt auf, dass weniger Propiophenon umgesetzt worden zu sein scheint als Acetophenon (Tabelle 9). Das Verhältnis aus den jeweils gebildeten 1,2-Dibenzoyl- und Pinakol-Signalen ist ähnlich aber nicht gleich.

	HPLC-Signale (Area) [AU] der Komponenten				Summe Pinakol- Signale	Verhältnis DBZE-Sig. / Pinakol-Sig.
	Edukt-Signal	1,2-Dibenzoyl- ethan-Signal	Pinakol- Signal 1	Pinakol- Signal 2		
Acetophenon-System	24725	728	1658	1788	3446	0,21
Propiophenon-System	30982	277	921	1072	1993	0,14

Tabelle 9: Vergleich der Signalintensitäten der Hauptfraktionen des Acetophenon- und des Propiophenon-Systems.

Ursächlich hierfür könnte sein, dass angeregtes Propiophenon rascher deaktiviert, da es mehr Freiheitsgrade aufweist als Acetophenon. Jedoch könnte der etwas geringere Propiophenon-Umsatz auch durch Lampen-Emissionsunterschiede oder Materialungleichheiten der verschiedenen verwendeten Reaktionsgefäße bedingt sein.

Vermutlich werden weitere, bisher unbekannte Komponenten gebildet. Darauf deuten die früh-eluierenden Propiophenon-System-Fractionen und weitere Signale in den Massespektren hin. Im Groben bietet sich jedoch ein vergleichbares Bild.

Fazit zur Untersuchung des reinen Propiophenon-Systems: Das Propiophenon-System scheint sich bei Bestrahlung analog zum Acetophenon-System zu verhalten. Anders als von Becker beschrieben<sup>[16]</sup> wurden Spuren an Photoprodukt gefunden. Die gefundene PRP-PRP-Dibenzoyl-ethan-Bildung kann aufgefasst werden als ein Maß für die  $\alpha$ -C-H-Reaktivität von nicht zum Norrish-Typ-II-Prozess fähiger Alkylphenylketone, bei Vorhandensein eines Alkylsubstituenten an der  $\alpha$ -C-Position. Erwartungsgemäß sollte eine Propiophenon-PAR-Spezies eine Stabilisierung erfahren durch den elektronendichte-liefernden Einfluss der Methylgruppe. Im Umkehrschluss sollte das  $\alpha$ -C-H-Atom also leichter radikalisch abstrahierbar sein. Der Vergleich mit dem Acetophenon-System zeigt jedoch, dass dies nicht zuzutreffen scheint, da im Propiophenon-System ein ähnliches Signalverhältnis 1,2-Dibenzoyl-ethan/Pinakole auftritt.

### 3.4.3 Untersuchungen zur Produktbildung in einem gemischten Butyrophenon-Propiophenon-System

Bei Bestrahlung gleichzeitig anwesender, äquimolarer Mengen Butyrophenon und Propiophenon (beide 0,05 M) in Acetonitril erhält man das folgende, in Abbildung 25 dargestellte Chromatogramm (BTP-PRP-A30-05-18, Reihe F, vgl. Tabelle 34 auf S.255). Im Vergleich zu den reinen Systemen sind zwei Fraktionen vorhanden, die nur im gemischten System auftreten. Leichte Variationen der Retentionszeiten können durch den Einfluss anderer Komponenten bewirkt werden (Mitlaufen oder Zurückgehaltenwerden von Komponenten). Ressourcenbedingt wurden keine Fraktionen massenspektrometrisch untersucht. Stattdessen wurde die ungetrennte Reaktionsmischung auf das Vorhandensein von zu 1,2-Dibenzoylpropan passenden Massensignalen untersucht (Tabelle 10).

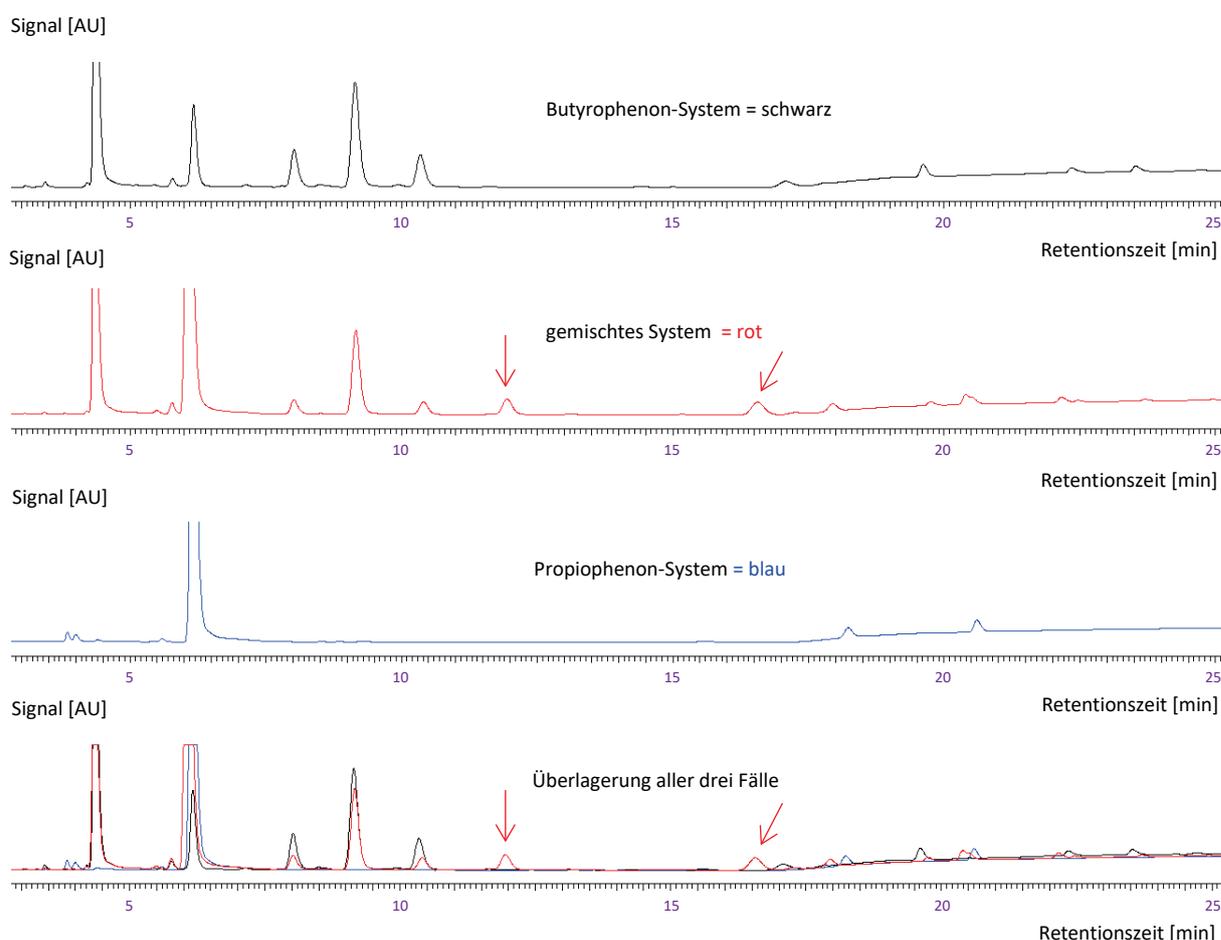


Abbildung 25: Vergleich der Chromatogramme des Butyrophenon- (Eintrag 4 der Clusteranalyse), des gemischten Butyrophenon-Propiophenon- (BTP-PRP-A30-05-18) und des Propiophenon-Systems (PRP-A30-05-18). Unten sind alle drei Fälle überlagert dargestellt. Rote Pfeile markieren die beiden, nur im gemischten System auftretenden Fraktionen.

**Dibenzoylethane (Einträge 1-3):** Zu allen drei vermuteten Dibenzoylethan-Spezies wurden passende Massen gefunden. Der Vergleich der Signalintensitäten zeigt, dass nur wenig gemischtes ACP-PRP-Dibenzoylethan (2%) und ebenfalls wenig PRP-PRP-Dibenzoylethan (3%) entsteht, wobei alle Signale derselben Messung entstammen. Dabei ist davon auszugehen, dass die dem PRP-PRP-Dibenzoylethan zugeordneten 3% auch gebildetes ACP-BTP-Dibenzoylethan beinhalten.

**Experiment: Butyrophenon + Propiophenon**

(BTP-PRP-A30-05-18, Reihe F)

Parameter:	betrachtete Komponenten:	Gefundene MS-ESI-HR-Signale gefunden = grün (A)					Intensitäts-Summen und Einbauverhältnisse (B) in der ungetrennten Komponentenmischung		
		M+1-18	M	M+1	M+23	2M+23			
BTP 0,05 M	<b>1,2-Dibenzoylthane</b> (ACP) <sub>2</sub> -DBZE ACP-PRP-DBZE (PRP) <sub>2</sub> -DBZE (C)  <b>Pinakole</b> (ACP) <sub>2</sub> -Pinakol ACP-PRP-Pinakol BTP-ACP-Pinakol (C) (PRP) <sub>2</sub> -Pinakol (C) BTP-PRP-Pinakol (BTP) <sub>2</sub> -Pinakol	1	221	238	239	261	499	3.891.500	100%
PRP 0,05 M		2	235	252	253	275	527	87.100	2%
1 mL-Borosil.		3	249	266	267	289	555	121.000	3%
60 min		4	225	242	243	265	507	81.600	70%
2xUVA-LED neu		5	239	256	257	279	535	116.900	100%
HI-Bed.		6	253	270	271	293	563	89.600	77%
		7	253	270	271	293	563		
		8	267	284	285	307	591	58.600	50%
		9	281	298	299	321	619	8.000	7%

**Legende:**

BTP-System

gemischt

PRP-System

Tabelle 10: Massenspektrometrische Untersuchung des ungetrennten, bestrahlten „gemischten Butyrophenon-Propiophenon-Systems“.

(A) Es sind die (gerundeten) Massen der gesuchten Komponente gezeigt. Zur Auswertung wurde jeweils die exakt berechnete monoisotopische Masse mit den Spektren verglichen. Grau unterlegt sind die Massen der nicht-ionisierten Komponenten gezeigt. Die Massenspektren wurden ausgewertet hinsichtlich des Auftretens der Massen der folgenden ionisierten Spezies: M+H-H<sub>2</sub>O, M+H, M+Na, 2M+Na. Gefundene Massen sind grün unterlegt. Das Spektrum wurde mittels hochauflösender Messmethodik (ESI) aufgenommen.

(B) Die Intensitäten und die Verhältnisse der gefundenen Signale wurden aus den erhaltenen Spektren oder mittels des Programms mMass abgelesen. Alle zu einer grundlegenden Masse M passenden Intensitäten wurden summiert, d.h. es wurde jeweils die Summe aller Signale gebildet, die auf eine gesuchte Spezies hindeuten. Intensitäten von 2M+23-Peaks wurden rechnerisch verdoppelt, um näherungsweise beide Äquivalente des gesuchten Moleküls zu berücksichtigen. Einbauverhältnisse wurden errechnet durch Bezug auf das intensivste Signal der Stoffklasse, welches als 100% gesetzt wurde. Es ist zu beachten, dass kein linearer Zusammenhang zwischen Signalintensität und Konzentration des jew. Analyten unterstellt werden darf.

(C) Man beachte weiterhin, dass die Masse von 270 au im hiesigen Zusammenhang doppeldeutig ist: BTP-ACP-Pinakol und PRP-PRP-Pinakol sind Regioisomere. Deshalb wurde Zeile 7 leer gelassen und die zu unterstellende Summe beider Spezies in Zeile 6 betrachtet. Ebenso passt die Masse von 266 au zu BTP-ACP-Dibenzoylthan aber auch zu PRP-PRP-Dibenzoylthan (Zeile 3).

Es ist also von einem geringen Einbau<sup>26</sup> von Propiophenon-Grundkörpern in die gebildeten Dibenzoylthane auszugehen, in ähnlichem Ausmaß wie bei der oxidativen Dimerisierung zu PRP-PRP-Dibenzoylthan im „reinen“ Propiophenon-System. Ein quantitativer Vergleich mit den Dibenzoylthan-Mengen des reinen Propiophenon-Systems ist nicht möglich, da zum einen verschiedene Chromophor-Konzentrationen vorliegen (0,1 M vs. 0,05 M) und zum anderen angeregtes Butyrophenon mehr Desaktivierungsmöglichkeiten aufweisen sollte als angeregtes Propiophenon. Außerdem ist mittels der genutzten MS-Injektionsmethode auch bei völlig gleicher Probenvorbereitung keine exakte Quantifizierung möglich. Dies würde nur durch aufwändige externe MS-Kalibration und durch Zusatz eines internen Standards gelingen können (Aussage der Mitarbeiter der MS-Abteilung der TU Darmstadt).

**Pinakole (Einträge 4-9):** Es sind Massensignale zu allen gemäß der kombinatorischen Erwartung zu findenden Pinakole vorhanden. Diese waren oft schwach oder überlagert. Es wurden nur solche in die Auswertung einbezogen, die trotz leichter Überlagerung auswertbar waren. PRP-PRP-Pinakol kann dabei nicht von ACP-BTP-Pinakol unterschieden werden. Die Prozentualität ist mit Blick auf die Konzentrationen der Phenylketone schlüssig: Es wird viel Propiophenon-Grundkörper enthaltendes

<sup>26</sup> Das Experiment zum gemischten Butyrophenon-Propiophenon-System entspricht einem so genannten „Einbauexperiment isotopenmarkierter Spezies“ (vgl. S.85 ff.) mit dem Unterscheid, dass die „Markierung“ hier durch das Vorhandensein der Methylgruppe am Propiophenon-Grundkörper gegeben ist.

Pinakol gebildet, da Propiophenon während der gesamten Bestrahlungszeit näherungsweise in einer Konzentration von 0,05 M vorliegt. Auch Acetophenon und Butyrophenon wurden pinakolisiert, letzteres vermutlich während der Anfangsphase der Bestrahlung. BTP-BTP-Pinakol ist nur wenig entstanden, da Butyrophenon vermutlich relativ rasch umgesetzt wurde.

Sowohl bei radikalischen als auch PET-induzierten denkbaren Bildungswegen (vgl. theoretischer Teil) ist zu erwarten, dass die Pinakol-Spezies durch Absorption eines Photons und sukzessiver Photoreduktion und Rekombination gebildet werden. Beide Möglichkeiten werden durch die Ergebnisse dieses Experiments gestützt. Außerdem sei erwähnt, dass in den ESI-Massespektren viele weitere (bisher unverstandene) Signale enthalten waren, deren Bedeutung mit Blick auf die Zielsetzung dieser Arbeit nicht nachgegangen wurde. Jedoch ist es möglich, dass viele Signale von sehr gut ionisierbaren Kleinstmengen diverser Verunreinigungen herrühren, und ihnen wenig Relevanz zukommt.

Fazit der Untersuchungen zur Produktbildung im gemischten Butyrophenon-Propiophenon-System: Analog zu den beiden „reinen“ Systemen (Acetophenon- und Propiophenon-System) sind nur geringe Mengen an gemischtem ACP-PRP-1,2-Dibenzoylathan entstanden. Auch bei Anbieten von ACP-Enol zur Addition (Weg 16), generiert aus dem Butyrophenon-System, tritt keine höhere Inkorporation von alkylsubstituierten PAR auf. Dies spricht gegen eine erleichterte PAR-Bildung bei Vorhandensein einer  $\alpha$ -Alkyl-Substitution. Die geringen gefundenen Mengen können aufgefasst werden als ein Maß für die  $\alpha$ -C-H-Reaktivität von nicht zum Norrish-Typ-II-Prozess fähiger Alkylphenylketone, bei Vorhandensein eines Alkylsubstituenten an der  $\alpha$ -C-Position (vgl. die dahingehenden Befunde bei Untersuchung der „reinen“ Systeme, siehe S.71 und S.75).

Qualitativ wird deutlich, dass ein grundlegender Unterschied zwischen der Dibenzoylathan- und der Pinakol-Bildung besteht: Bezüglich des Butyrophenon-Systems „exogene“ Grundkörper werden nur wenig in gebildete Dibenzoylthane eingebaut, jedoch sind alle Grundkörper in ähnlichen Anteilen in den gebildeten Pinakolen vorhanden.

### 3.4.4 Untersuchung der Bildung von 1,2-Dibenzoylethan aus 3,4-Dibenzoylhexan und 1,2-Dibenzoylbutan

Zur Klärung der Frage, ob 1,2-Dibenzoylethan durch Bestrahlung aus 3,4-Dibenzoylhexan bzw. 1,2-Dibenzoylbutan entstehen kann (vgl. Weg 21 in Schema 11 auf S.27), wurden die substituierten Dibenzoylethane synthetisiert, als Enantiomerenpaare isoliert und spektroskopisch charakterisiert (vgl. S.220 ff.). Da zu diesem Zeitpunkt verstanden war, dass die Bestrahlung des Butyrophenon-Systems mit relativ hohen Strahlungsintensitäten zu einer höheren 1,2-Dibenzoylethan-Bildung führt als die Nutzung geringerer Intensitäten, wurden jeweils ca. 3 mg der substituierten Dibenzoylethane mit hohen Strahlungsintensitäten mit UVA-LED-Lampen in 1 mL ACN in Borosilikat-Vials für 10 min bestrahlt (vgl. Tabelle 34 auf S.255) und unter Nutzung des analytischen Trennsystems „für das Butyrophenon-System“ untersucht (Abbildung 26).

Informationen aus den Chromatogrammen: Auf Basis der Chromatogramme ist in allen drei Fällen eine geringe 1,2-Dibenzoylethan-Bildung möglich, da jeweils eine Fraktion bei Retentionszeiten zwischen 8-9 min auftritt (Abbildung 26). (Die exakte Retentionszeit kann durch weitere anwesende Komponenten beeinflusst werden bzw. auch ohne diese leicht variieren.) Die Signalintensitäten der Fraktionen zwischen 8-9 min wurden anhand externer Kalibration näherungsweise in 1,2-Dibenzoylethan-Konzentrationen umgerechnet (Tabelle 11).

Parameter: ca. 0,01 M Edukteinsatz, 1 mL-Borosil., 10 min, 2x UVA-LED neu, HI-Bed.	HPLC-Signal (Area) [AU]	Konz. [M]		Ausgangs- Konz. [M]	Prozentual bzgl. Edukt- Einsatz (0,01 M)	
		gemäß externer Kalibr.	Faktor Verdünnung zur Messung			
Edukt = <i>meso</i> -3,4-Dibenzoylhexan	1	3218	0,00011	0,2	0,00055	5,5%
Edukt = ( <i>S,S</i> )- und ( <i>R,R</i> )-3,4-Dibenzoylhexan	2	2161	0,00007	0,1	0,0007	7,0%
Edukt = ( <i>S</i> )- und ( <i>R</i> )-1,2-Dibenzoylbutan	3	1177	0,00003	0,05	0,0006	6,0%

Tabelle 11: 1,2-Dibenzoylethan-Bildung aus 3,4-Dibenzoylhexan und aus 1,2-Dibenzoylbutan gemäß HPLC.

Gezeigt sind die abgeschätzten, laut HPLC-Chromatogramme und externer Kalibration jew. maximal entstandenen 1,2-Dibenzoylethan-Mengen und der prozentuale Anteil am jew. Umsatz. (Ansätze: A15-06-18 (vom PbO2-A05-06-18), Reihe A; A28-06-18 (vom PbO2-A05-06-18), Reihe J; A11-07-18-Gem.Dim. (vom A22-06-18), Reihe O).

Für die Bestrahlung in 1 mL Reaktionsvolumen wurde jeweils versucht, näherungsweise eine Kleinststoffmenge von 0,01 mmol einzuwiegen, also ca. 3 mg in den 3,4-Dibenzoylhexan-Fällen (2,98 mg entspräche exakt 0,01 mmol) und ca. 2,5 mg im 1,2-Dibenzoylbutan-Fall (2,66 mg entspräche exakt 0,01 mmol). Unter den Annahmen, dass 1.) jeweils die ganze zwischen 8-9 min eluierende Fraktion aus dem gesuchten 1,2-Dibenzoylethan besteht und 2.) jeweils maximal 0,01 M Ansätze bestrahlt wurden, würden also höchstens 5-7% der jeweils eingesetzten Stoffmenge zu 1,2-Dibenzoylethan konvertiert.

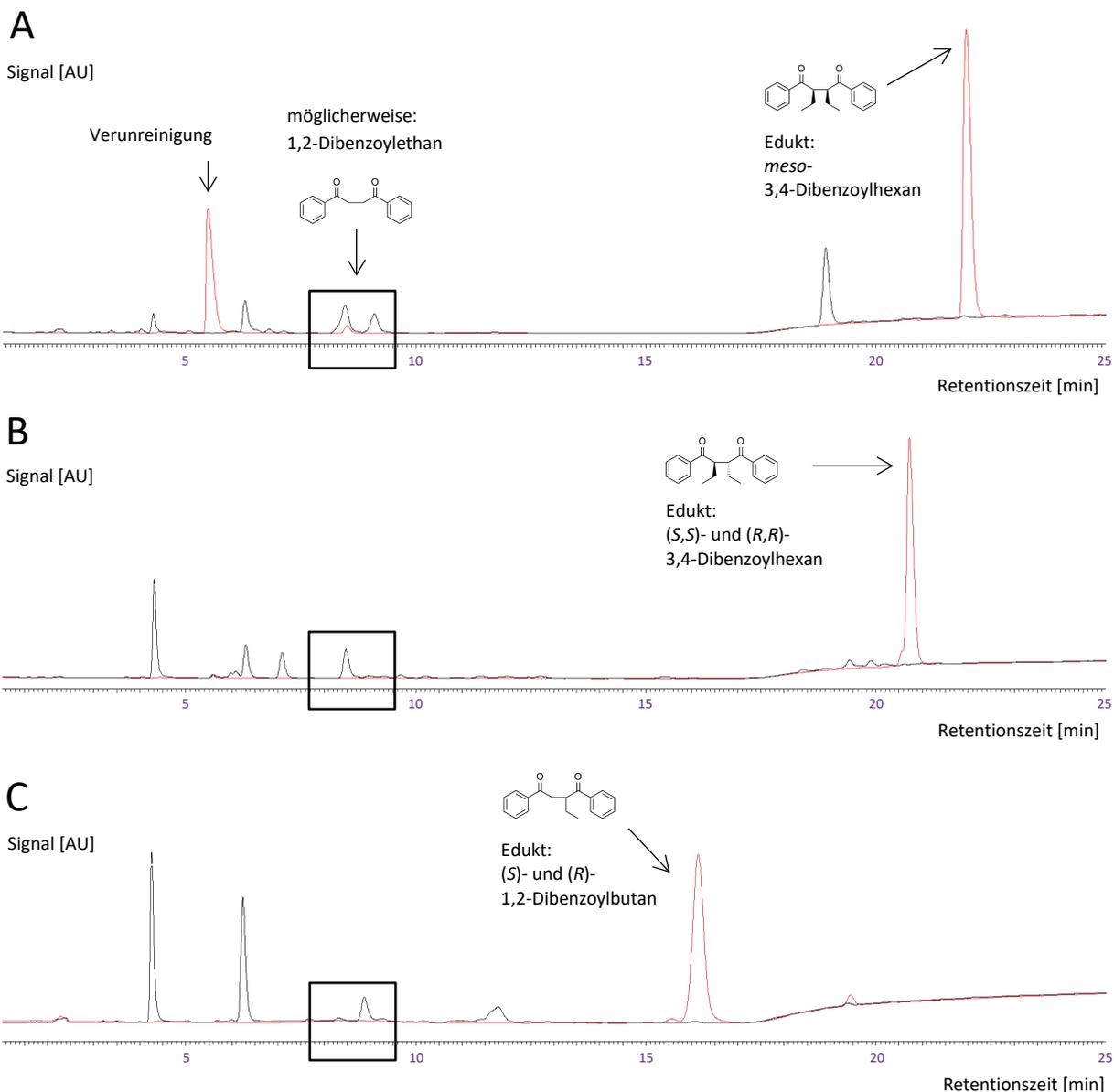


Abbildung 26: Qualitativer Vergleich verschiedener Chromatogramm-Ausschnitte der ethyl-substituierten Dibenzoylthane.

Für alle Chromatographien wurde das für die Untersuchung des Butyrophenon-Systems erarbeitete analytische Trennsystem genutzt. Zu 1,2-Dibenzoylathan passende Retentionszeiten sind mit einem schwarzen Rahmen markiert. Das Signalverhältnis zwischen eingesetztem Edukt (rot) und Produkten (schwarz) ist jew. aussageelos.

A: Eduktsignal (rot) und Photoproduktgemisch (schwarz) von *meso*-3,4-Dibenzoylhexan.

Der früh-eluierende rote Peak ist eine Verunreinigung.

B: Eduktsignal (rot) und Photoproduktgemisch (schwarz) von (*S,S*)- und (*R,R*)-3,4-Dibenzoylhexan.

C: Eduktsignal (rot) und Photoproduktgemisch (schwarz) von (*S*)- und (*R*)-1,2-Dibenzoylbutan.

Massenspektrometrie-Informationen: Die Photoprodukt-Mischungen wurden via analytischer HPLC aufgetrennt und die Fraktionen mit den größten Signalen händig aufgefangen. Aromatische 1,4-Diketone sollten einen hohen Extinktionskoeffizienten analog zum 1,2-Dibenzoylathan aufweisen. Berechnete monoisotopische Massen wurden mit dem Rechner der Website [www.chemcalc.org](http://www.chemcalc.org) <sup>[209,226]</sup> erhalten.

- *meso*- bzw. (*S,R*)- und (*R,S*)-3,4-Dibenzoylhexan (M=294, es wurden die Fraktionen F1-F5 aufgefangen und gemessen, Reihe A, nicht gezeigt): APCI: Es wurden keine Hinweise gefunden, die auf die Anwesenheit von 1,2-Dibenzoylbutan oder auf jene von 1,2-Dibenzoylathan schließen lassen. ESI: In Fraktion 5 war eine zu 1,2-Dibenzoylathan konsistente Masse enthalten

( $M=238+23=261,09+$ , theoret.  $M+23=261,08915$ ). Ein weiteres Signal, das konsistent mit 1,2-Dibenzoylbutan wäre, wurde ebenfalls in F5 gefunden ( $M=266+23=289+$ , theoret.  $M+23=289,12045$ ), es ist aber nur ganz schwach ausgeprägt.

- (S,S)- und (R,R)-3,4-Dibenzoylhexan ( $M=294$ , es wurden die Fraktionen F4-F16 aufgefangen und gemessen, Reihe J, nicht gezeigt): APCI: Es wurden Signale der gesuchten Massen in mehreren Photoprodukt-Fraktionen beobachtet, jedoch im Vergleich zu anderen Signalen nur in untergeordneten, geringen Intensitäten: 1,2-Dibenzoylbutan wäre mit Signalen in mehreren Fraktionen (F9-F13) konsistent ( $M=266+1=267,13+$ , theoret.  $M+1=267,13851$ ). Sie liegen im Vergleich zu den jeweils anderen Signalen der Fraktion im mittleren Intensitätsbereich. 1,2-Dibenzoylethan wäre in zwei Fraktion (F8 und F9) mit einem jeweils kleinen Signal ( $M=238+1=239+$ ) konsistent. ESI-Messungen wurden nicht durchgeführt.
- (S)- und (R)-1,2-Dibenzoylbutan ( $M=266$ , es wurden die Fraktionen F1,2,5,6,7,13 aufgefangen und gemessen, Reihe O, nicht gezeigt): APCI: In zwei Fraktionen (F6 und F7) wurden Massensignale konsistent mit 1,2-Dibenzoylethan gefunden: F6 ist dominiert vom Massensignal  $239,113+$  ( $M=238+1$ , theoret.  $M+1=239,10721$ ). Hinsichtlich der Signalintensitäten im HPLC-Chromatogramm ist es eine Fraktion mit kleinerem Signal, aber keine Spurenfraktion. Auf eine hochauflösende Nachmessung wurde verzichtet, da auch die nicht-aufgetrennte Komponentenmischung massenspektrometrisch untersucht wurde (*vide infra*). In Fraktion 7, die gemäß Peak-Area als Spurenfraktion zu bezeichnen ist, ist ebenfalls ein mittel-intensives Signal enthalten, das zu 1,2-Dibenzoylethan passt.

Ungetrennte Photoproduktmischungen: Zur Ergänzung und zum Ausräumen von Unklarheiten aufgrund den nicht-hochaufgelösten Messungen der vorher fraktionierten Proben wurden die nicht-aufgetrennten Reaktionsmischungen der HR-ESI-Massenspektrometrie unterworfen (Tabelle 12). Dabei ist nicht zu erwarten, dass Teile der Mischung fehlen durch Aufsammeln nur bestimmter Fraktionen.

Es konnten jeweils in allen drei Fällen Signale gefunden werden, die 1,2-Dibenzoylethan zugeordnet werden können. Bei beiden bestrahlten 3,4-Dibenzoylhexan-Enantiomerenpaaren konnten Signale beobachtet werden, die zu 1,2-Dibenzoylbutan kongruent sind. Die Intensitäten sind im Vergleich zu anderen Signalen der Spektren schwach bzw. sehr schwach ausgeprägt. Dies ist konsistent zu den Chromatogrammen: Dort sind deutlich stärkere Signale zu sehen (Peakflächen). Unter der groben Annahme, dass die Extinktionskoeffizienten aller Komponenten vergleichbarer sind, sind also nur geringe Mengen der gesuchten Dibenzoylethane entstanden.

Im Vergleich zu einer ebenfalls unverdünnt gemessenen Referenzprobe (0,0005 M) werden deutlich geringere Intensitäten beobachtet. Der Versuch einer externen MS-Kalibration mit der käuflichen 1,2-Dibenzoylethan-Referenz scheiterte, da die 0,05-molaren, die 0,005-molaren und die 0,0005-molaren Proben der Verdünnungsreihe zu vergleichbaren Signalintensitäten führten. Auch ein Signal, das auf Wasserabspaltung zurückgeführt wird ( $M=238+1-18=221$ ), zeigte dabei eine nicht-lineare Abstufung der Signalstärken.

Vergleicht man die Summe aller jeweils gefundenen Signale einer vermuteten Komponente mit der Signalsumme der geringst-konzentrierten Probe der Verdünnungsreihe (0,0005 M, Eintrag Nr. 4 in Tabelle 12), so liegen die gefundenen Signale in allen drei Fällen deutlich unterhalb dieser

Signalstärke und damit abschätzungsweise auch unterhalb dieser Konzentration. Bei Einsatz von ca. 0,01-molaren Ansätzen entspräche eine gebildete 0,0005-molare Konzentration fünf Prozent der eingesetzten Stoffmenge, die also mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht erreicht wird.

Parameter: ca. 0,01 M Edukteinsatz

1 mL-Borosil., 10 min, 2x UVA-LED neu, HI-Bed.

Gesuchte Komponenten:	Gefundene MS-ESI-HR-Signale (A)					Intensitäts-Summen (B)	
	gefunden = grün						
	M+1-18	M	M+1	M+23	2M+23		
<b>1,2-Dibenzoylhexan im Produktgemisch</b>							
Edukt = <i>meso</i> -3,4-Dibenzoylhexan	1	221	238	239	261	499	515.000
Edukt = ( <i>S,S</i> )- und ( <i>R,R</i> )-3,4-Dibenzoylhexan	2	221	238	239	261	499	187.000
Edukt = ( <i>S</i> )- und ( <i>R</i> )-1,2-Dibenzoylbutan	3	221	238	239	261	499	752.000
Käuf. Referenz von 1,2-Dibenzoylhexan (0,0005 M) <a href="#">Diese Konzentration würde ca. 5% Umsatz zu 1,2-Dibenzoylhexan bedeuten</a>	4	221	238	239	261	499	5.253.000
<b>1,2-Dibenzoylbutan im Produktgemisch</b>							
Edukt = <i>meso</i> -3,4-Dibenzoylhexan	5	249	266	267	289	555	3.085.000
Edukt = ( <i>S,S</i> )- und ( <i>R,R</i> )-3,4-Dibenzoylhexan	6	249	266	267	289	555	1.415.000

Tabelle 12: Daten der massenspektrometrischen Untersuchung der ungetrennten Photoprodukt-Mischungen der Bestrahlung von 3,4-Dibenzoylhexan und 1,2-Dibenzoylbutan.

Reihe A = *meso*-3,4-Dibenzoylhexan

Reihe J = (*S,S*)- und (*R,R*)-3,4-Dibenzoylhexan

Reihe O = (*S*)- und (*R*)-1,2-Dibenzoylbutan

(A) Es sind die (gerundeten) Massen der gesuchten Komponente gezeigt. Zur Auswertung wurde jeweils die exakt berechnete monoisotopische Masse mit den Spektren verglichen. Grau unterlegt sind die Massen der nicht-ionisierten Komponenten gezeigt. Das MS-Spektrum wurde ausgewertet hinsichtlich des Auftretens der Massen der folgenden ionisierten Spezies: M+H-H<sub>2</sub>O, M+H, M+Na, 2M+Na. Gefundene Massen sind grün unterlegt. Das Spektrum wurde mittels hochauflösender Messmethodik (ESI) aufgenommen.

(B) Die Intensitäten und die Verhältnisse der gefundenen Signale wurden aus den erhaltenen Spektren oder mittels des Programms mMass abgelesen. Alle zu einer grundlegenden Masse M passenden Intensitäten wurden summiert, d.h. es wurde jeweils die Summe aller Signale gebildet, die auf eine gesuchte Spezies hindeuten. Intensitäten von 2M+23-Peaks wurden rechnerisch verdoppelt, um näherungsweise beide Äquivalente des gesuchten Moleküls zu berücksichtigen. Es ist zu beachten, dass kein linearer Zusammenhang zwischen Signalintensität und Konzentration des jew. Analyten unterstellt werden darf.

Ansätze: A15-06-18 (vom PbO2-A05-06-18), Reihe A; A28-06-18 (vom PbO2-A05-06-18), Reihe J; A11-07-18-Gem.Dim. (vom A22-06-18), Reihe O).

Vergleich der Retentionszeiten der substituierten 1,2-Dibenzoylhexane mit dem Chromatogramm des Butyrophenon-Systems: Wären die ethyl-substituierten Dibenzoylhexane relevante *Precursor* von 1,2-Dibenzoylhexan im Butyrophenon-System (Weg 21, vgl. theoretischer Teil S.27), so wären auch zumindest kleine Signale mit dazu passenden Retentionszeiten in den entsprechenden Chromatogrammen zu erwarten. Solche Signale konnten nicht oder nicht eindeutig zugeordnet werden (nicht gezeigt), was ebenfalls gegen die 1,2-Dibenzoylhexan-Bildung aus den ethyl-substituierten Vorläufern (Weg 21) spricht.

---

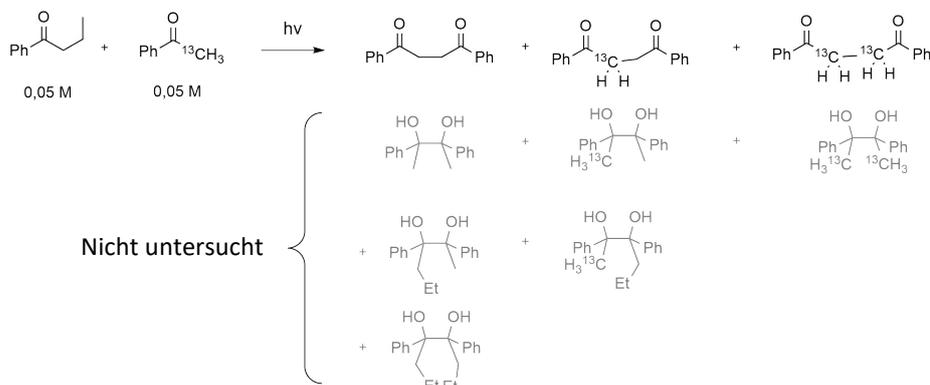
Fazit der Untersuchungen zur Bildung von 1,2-Dibenzoylethan aus 3,4-Dibenzoylhexan und 1,2-Dibenzoylbutan:

- Sowohl aufgrund der chromatographischen Informationen als auch basierend auf den MS-Informationen ist davon auszugehen, dass 1,2-Dibenzoylethan aus allen drei Edukt-Enantiomerenpaaren gebildet wird, aber anteilig am Edukt-Umsatz jeweils in relativ geringen Mengen.
- MS-Hinweise auf die entsprechenden Komponenten (M=266 und M=238) wurden nur in manchen Fraktionen gefunden (verbunden mit eher geringen Peak-Areas), und darin dann meist nicht als intensivstes MS-Signal (außer bei den Photoprodukten des 1,2-Dibenzoylbutans).
- In der ungetrennten Reaktionsmischung sind nur geringe 1,2-Dibenzoylethan-Mengen vorhanden.
- Basierend darauf ist die einzige plausible Schlussfolgerung für das Butyrophenon-System jene, dass die 1,2-Dibenzoylethan-Bildung aus ethylierten Analoga zwar prinzipiell plausibel ist, aber nur einen kleinen Anteil an der gebildeten Gesamtmenge ausmachen kann.
- Falls überhaupt ethyl-substituierte 1,2-Dibenzoylethane im Butyrophenon-System gebildet werden, dann nur in sehr geringen Mengen, da keine eindeutigen Signale der passenden Retentionszeiten in den Chromatogrammen auftreten.
- Das Auftreten substituierter 1,2-Dibenzoylethane wäre ein Indiz für das Auftreten substituierter Phenacylradikale<sup>[16,112-116]</sup> (vgl. Weg 18 in Schema 11 auf S.27). Die Ergebnisse sprechen gegen die Hypothese der substituierten PAR-Bildung in nennenswertem Ausmaß.

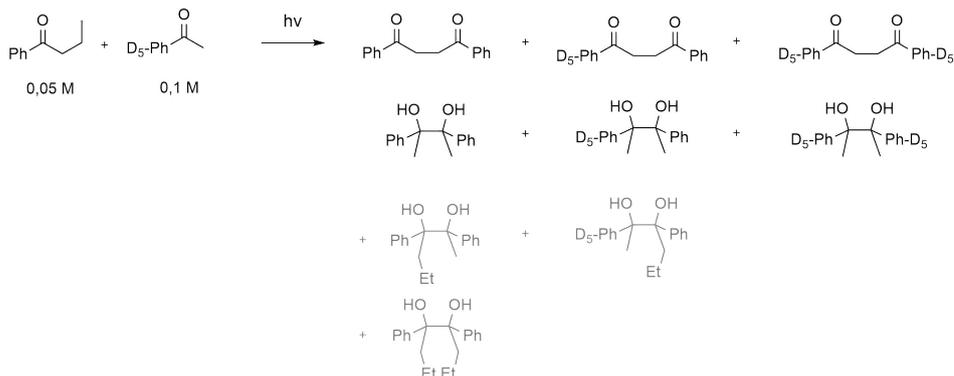
### 3.4.5 Einbau-Experimente isotopenmarkierter exogener Grundkörper in gebildetes 1,2-Dibenzoylethan bzw. in gebildete Pinakole

Zur Überprüfung, ob exogene Alkylphenylketone in das aus dem photochemischen Butyrophenon-System gebildete 1,2-Dibenzoylethan bzw. in dort gebildete Pinakole eingebaut werden, wurden die in Schema 19 gezeigten Einbau-Experimente unter Zusatz isotopenmarkierter exogener Spezies durchgeführt.

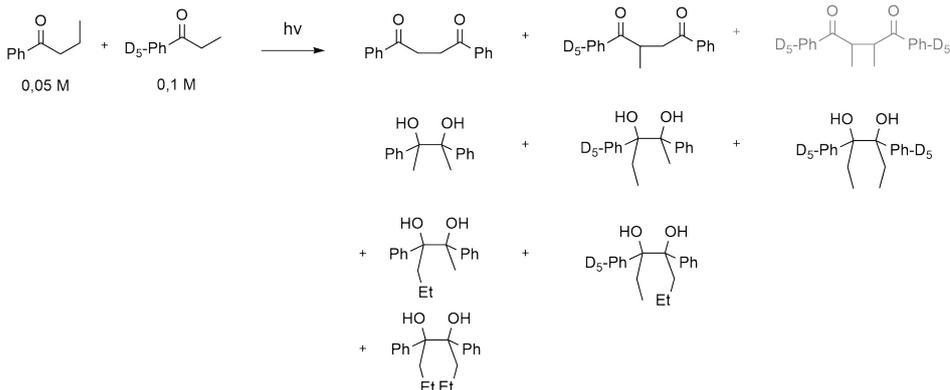
Einbauexp. 1  
Butyrophenon-System



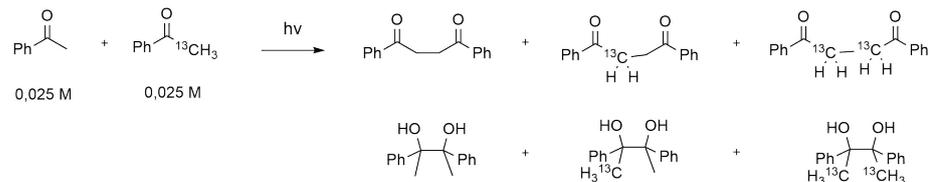
Einbauexp. 2  
Butyrophenon-System



Einbauexp. 3  
Butyrophenon-System



Einbauexp. 4  
Acetophenon-System



Schema 19: Durchgeführte Einbau-Experimente mit isotopenmarkierten exogenen Spezies.

Massenspektrometrisch gefundene Spezies sind schwarz gezeigt. Nicht beobachtete oder nicht-gesuchte Spezies sind ausgegraut gezeigt. Es sind nicht alle Produkte der Umsetzungen gezeigt, sondern nur die Dibenzoylethane und Pinakole (weitere Erläuterungen im Fließtext).

Die isotoopenmarkierten zugesetzten Spezies wurden dazu im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert, isoliert und charakterisiert (vgl. S.224 ff.). Die Photoprodukt-Mischungen wurden mittels analytischer Dünnschichtchromatographie (Experiment 1) bzw. mit dem analytischen HPLC-Trennsystems „für das Butyrophenon-System“ (Experimente 2,3,4) fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen wurden massenspektrometrisch untersucht. Im Fall von Experiment 3 wurde auch die nicht-aufgetrennte Komponentenmischung der Massenspektrometrie unterworfen. Die hinsichtlich passender Massen gefundenen Spezies sind in Schema 19 schwarz dargestellt und zusammenfassend in Tabelle 13 gezeigt.<sup>27</sup>

Einbauexperiment 1: (Butyrophenon und 2-(<sup>13</sup>C)-Acetophenon<sup>28</sup> wurden beide 0,05 M eingesetzt, Bestrahlung für 10 min via 2x neue UVA-LED-Lichtquellen, hohe Int. (HI), Butyrophenon-Umsatz ca. 60%). Im Vergleich zu den theoretischen Massen des Hauptsignals und der Isotopensignale (1 : 0,176 : 0,019 bei Setzen des 239+-Signals als 1) wurden leicht erhöhte Isotopensignale gefunden (1 : 0,0197 : 0,0025). Dies deutet auf einen sehr kleinen Anteil an eingebautem 2-(<sup>13</sup>C)-Acetophenon hin (1,97% für M+1=240+ und 0,25% für M+1=241+). Vermutlich wird exogenes 2-(<sup>13</sup>C)-Acetophenon in sehr geringem Ausmaß in gebildetes 1,2-Dibenzoylathan eingebaut. Im Umkehrschluss entsteht 1,2-Dibenzoylathan in erster Näherung *de facto* alleinig aus dem Butyrophenon-System. In diesem Experiment wurde die Reaktionsmischung nicht nach Indizien für gebildete Pinakole untersucht.

Einbauexperiment 2: (Butyrophenon wurde 0,05 M und 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Acetophenon 0,1 M im Überschuss eingesetzt, Bestrahlung für 14 min via 2x neue UVA-LED-Lichtquellen, hohe Int. (HI).) Der Butyrophenon-Umsatz ist nicht gut abschätzbar und liegt zwischen ca. 90% (laut überladendem Chromatogramm) und ca. 55% (im Analogieschluss zum unter gleichen Bestrahlungsbedingungen durchgeführten Einbauexperiment Nr. 3). Das Experiment ist eine Abwandlung von Experiment 1, wobei die Isotoopenmarkierung hier am Phenylring als Penta-Deuterierung vorliegt, u.a. um den unwahrscheinlichen und sehr geringen Einfluss einer Isotoopenmarkierung auf die H-Abstraktion am α-<sup>13</sup>C-Atom („secondary isotope effects“<sup>[227]</sup>) auszuschließen<sup>[227-229]</sup>. Hinsichtlich der 1,2-Dibenzoylathan-Bildung wurde eine ähnliche prozentuale Verteilung wie bei Experiment 1 gefunden, was diese Ergebnisse untermauert: Es hat nur ein sehr geringer Einbau exogener Grundkörper in das gebildete 1,2-Dibenzoylathan stattgefunden, wobei davon auszugehen ist, dass dies aus dem Butyrophenon-System geschehen ist, da nur ein ganz geringes Signal (0,007%) mit zweifacher Markierung (M=248) gefunden wurde, obwohl zwei Äquivalente markiertes Acetophenon zugesetzt wurden. In Fraktionen mit schwachen 1,2-Dibenzoylathan-Signalen wurden nicht alle Isotopensignale beobachtet. Vermutlich waren sie zu schwach, um zweifelsfrei identifiziert werden zu können. Hinsichtlich der Pinakol-Bildung (Einbau von isotoopenmarkiertem D<sub>5</sub>-Acetophenon) konnte nicht-markiertes, einfach-markiertes und doppelt-markiertes Acetophenon-Pinakol in mehreren Fraktionen und insgesamt gemittelt im Verhältnis 38% : 77% : 100% gefunden werden. Weitere längerkettige Pinakole wurden nicht beobachtet.

<sup>27</sup> Hinweis: Aus Kosten- und Zeitgründen konnte nicht allen kombinatorisch zu erwartenden 1,2-Dibenzoylalkanen und Pinakolen vollständig nachgegangen werden. Die zu erwartenden aber nicht gesuchten sind ausgegraut gezeigt. Es wurde sich stattdessen auf die Gefundenen beschränkt und in Kauf genommen, dass nicht alle zu erwartenden Massen beobachtet wurden. Die erhaltenen Daten ermöglichten bereits die Kernaussage zur hiesigen Fragestellung.

<sup>28</sup> Die isotoopenmarkierten Spezies werden auch abgekürzt benannt als „<sup>13</sup>C-ACP“, „D<sub>5</sub>-ACP“ und „D<sub>5</sub>-PRP“.

Einbauexperiment 3: (Butyrophenon wurde 0,05 M und 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Propiophenon wurde 0,1 M im Überschuss eingesetzt. Einbauexp. 3a: Bestrahlung für 14 min via 2x neue UVA-LED-Lichtquellen, hohe Int. (HI), Butyrophenon-Umsatz ca. 55%. Einbauexp. 3b: Bestrahlung für 30 min via 4x neue UVB-Lichtquellen + Reflektor in 3 mL in Quarz, Butyrophenon-Umsatz ca. 50%.) Die Experimente dienten der Überprüfung, ob  $\alpha$ -C-alkylsubstituierte, exogene Spezies möglicherweise vermehrt eingebaut werden. Die MS-Messungen wurde sowohl nach Fraktionierung durch analytische Chromatographie (Einbauexperiment 3a) als auch anhand der ungetrennten Komponentenmischung (Einbauexperiment 3b) vorgenommen. Bei Analyse der Fraktionen beträgt das MS-Signalverhältnis von gefundenem, nicht-markiertem 1,2-Dibenzoylathan (M=238) und gefundenem gemischtem Produkt D<sub>5</sub>-1,2-Dibenzoylpropan (M=257) 1 : 0,07 (APCI) bzw. 1 : 0,08 (ESI). Im Widerspruch hierzu wurde in der ungetrennten Komponentenmischung ein Verhältnis von 1 : 0,0055 (ESI) beobachtet. Diese Bandbreite stellt die Größenordnung des „exogenen“ Einbaus dar. Die UVB-Nutzung hat zu keinem erhöhten exogenen Einbau in 1,2-Dibenzoylathane geführt. Das nicht-lineare Verhalten der verschiedenen 1,2-Dibenzoylathan-Analytmengen in den MS-Messungen und die Anreicherung der Komponenten durch die Fraktionierung sind vermutlich ursächlich für die vergleichsweise unterschiedlichen Messwerte. Hierfür spricht, dass im fraktionierten Fall 7-stellige mit 6-stelligen Signalen in Relation gesetzt wurden, während im Fall der ungetrennten Mischung 6-stellige mit 4-stelligen Signalen verglichen wurden, und zwar abschätzungsweise unter der (falschen) Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Stoffmenge und Signalstärke. Deshalb wird dem nicht-fraktionierten Fall eine höhere Bedeutung beigemessen, so dass davon ausgegangen wird, dass das Verhältnis 1 : 0,0055 näher an der Realität liegt. D<sub>10</sub>-2,3-Dibenzoylbutan (M=276) konnte jeweils nicht beobachtet werden. Vermutlich ist es in zu geringen Mengen gebildet worden. Man vergleiche hierzu auch die Experimente zum reinen Propiophenon-System (vgl. S.75). Dort wurde 2,3-Dibenzoylbutan ebenfalls in vermutlich noch geringerem Ausmaß gebildet, als es bei der 1,2-Dibenzoylathan-Bildung im reinen Acetophenon-System der Fall ist. Es hat also trotz der  $\alpha$ -C-Alkylsubstitution nur ein vernachlässigbarer exogener Einbau in gebildetes 1,2-Dibenzoylathan stattgefunden. Es liegt keine grundlegend andere Situation vor. Hinsichtlich der Pinakol-Bildung wurden in der Fraktionen-Analyse nur zwei Pinakol-Arten gefunden: ACP-(D<sub>5</sub>-PRP)-Pinakol und etwas weniger (D<sub>5</sub>-PRP)<sub>2</sub>-Pinakol. Vermutlich eluieren von Butyrophenon abgeleitete, länger-kettige Pinakole später, so dass in diesem Experiment nur die kürzer-kettigen Fraktionen aufgefangen wurden. Eine Ausnahme stellt (ACP)<sub>2</sub>-Pinakol dar, doch da es nur in geringen Mengen gebildet wurde, ist es vermutlich weder aufgefangen noch detektiert worden. Die Untersuchung der nicht-getrennten Mischung ergab, dass alle kombinatorisch erwarteten Pinakole gefunden wurden, und zwar in einer Verteilung, die der Erwartung entspricht, nämlich dass die im Überschuss eingesetzten D<sub>5</sub>-PRP-Grundkörper vorwiegend eingebaut werden. In eher geringem Ausmaß sind die verbleibenden nicht-markierten Pinakole entstanden.

Einbauexperiment 4: (Acetophenon und 2-(<sup>13</sup>C)-Acetophenon wurden beide 0,025 M eingesetzt, Bestrahlung für 60 min via 2x neue UVA-LED-Lichtquellen, hohe Int. (HI), kaum Umsatz von Acetophenon.) Zum Vergleich wurde auch der Einbau von isotopenmarkiertem Acetophenon im „reinen“ Acetophenon-System in die gering-gebildeten Produktmengen untersucht. Sowohl im 1,2-Dibenzoylathan-Fall als auch im Pinakol-Fall wurde eine Verteilung gefunden, die in etwa der statistischen Erwartung ohne Präferenz für eine „einzubauende“ Komponente entspricht: Die beobachteten Verhältnisse (nicht-markiert : 1x-markiert : 2x-markiert) belaufen sich auf 0,83 : 1 : 0,51 (1,2-Dibenzoylathan) und auf 0,64 : 1 : 0,40 (ACP-Pinakole). Das jeweils etwas geringere Auftreten von 2-fach-markierten Spezies ist vermutlich darin begründet, dass das markierte Aceto-

### 3 Ergebnis-Teil

88

Nr. Parameter	betrachtete Komponenten:	Gefundene MS-Signale gefunden = grün (A)					Einbauverhältnisse aufgrund gefundener Intensitäten	
		M+1-18	M	M+1	M+23	2M+23		
<b>1 BTP + <sup>13</sup>C-ACP</b>	<b>1,2-Dibenzoylthane</b>						<b>APCI</b>	
	(ACP) <sub>2</sub> -DBZE		238	239			100,00% (B)	
BTP 0,05 M	ACP-( <sup>13</sup> C-ACP)-DBZE		239	240			1,97% (B)	
<sup>13</sup> C-ACP 0,05 M	( <sup>13</sup> C-ACP) <sub>2</sub> -DBZE		240	241			0,25% (B)	
10 min HI 2x UVA-LEDneu	<b>Pinakole</b>		nicht untersucht					
<b>2 BTP + D<sub>5</sub>-ACP</b>	<b>1,2-Dibenzoylthane</b>						<b>APCI und ESI</b>	
	(ACP) <sub>2</sub> -DBZE	221	238	239	261	499	100,00%	
BTP 0,05 M	ACP-(D <sub>5</sub> -ACP)-DBZE	226	243	244	266	509	2,00%	
D <sub>5</sub> -ACP 0,1 M	(D <sub>5</sub> -ACP) <sub>2</sub> -DBZE	231	248	249	271	519	0,01%	
14 min HI 2x UVA-LEDneu	<b>Pinakole</b>						(C)	
BTP-System	(ACP) <sub>2</sub> -Pinakol	225	242	243	265	507	38%	
gemischt	ACP-(D <sub>5</sub> -ACP)-Pinakol	230	247	248	270	517	77%	
(D <sub>5</sub> -ACP)-System	(D <sub>5</sub> -ACP) <sub>2</sub> -Pinakol	235	252	253	275	527	100%	
	BTP-ACP-Pinakol	253	270	271	293	563	0%	
	BTP-(D <sub>5</sub> -ACP)-Pinakol	258	275	276	298	573	0%	
	(BTP) <sub>2</sub> -Pinakol	281	298	299	321	619	0%	
<b>3a BTP + D<sub>5</sub>-PRP</b>	<b>1,2-Dibenzoylthane</b>						<b>APCI (D)</b>	<b>ESI (D)</b>
	(ACP) <sub>2</sub> -DBZE	221	238	239	261	499	100%	100%
BTP 0,05 M	ACP-(D <sub>5</sub> -PRP)-DBZE	240	257	258	280	537	7%	8%
D <sub>5</sub> -PRP 0,1 M	(D <sub>5</sub> -PRP) <sub>2</sub> -DBZE	259	276	277	299	575	0%	0%
14 min HI 2x UVA-LEDneu	<b>Pinakole</b>							
BTP-System	(ACP) <sub>2</sub> -Pinakol	225	242	243	265	507	0%	0%
gemischt	ACP-(D <sub>5</sub> -PRP)-Pinakol	244	261	262	284	545	0%	100%
(D <sub>5</sub> -PRP)-System	BTP-ACP-Pinakol	253	270	271	293	563	0%	0%
	(D <sub>5</sub> -PRP) <sub>2</sub> -Pinakol	263	280	281	303	583	0%	89%
	BTP-(D <sub>5</sub> -PRP)-Pinakol	272	289	290	312	601	0%	0%
	(BTP) <sub>2</sub> -Pinakol	281	298	299	321	619	0%	0%
<b>3b BTP + D<sub>5</sub>-PRP</b>	<b>1,2-Dibenzoylthane</b>						<b>ESI-HR</b>	<b>Summen der ungetrennten Komponenten- mischung</b>
	(ACP) <sub>2</sub> -DBZE	221	238	239	261	499	100,00%	
BTP 0,05 M	ACP-(D <sub>5</sub> -PRP)-DBZE	240	257	258	280	537	0,55%	
D <sub>5</sub> -PRP 0,1 M	(D <sub>5</sub> -PRP) <sub>2</sub> -DBZE	259	276	277	299	575	0,00%	
30 min 4x nUVB-R.neu	<b>Pinakole</b>							
BTP-System	(ACP) <sub>2</sub> -Pinakol	225	242	243	265	507	7%	
gemischt	ACP-(D <sub>5</sub> -PRP)-Pinakol	244	261	262	284	545	23%	
(D <sub>5</sub> -PRP)-System	BTP-ACP-Pinakol	253	270	271	293	563	36%	
	(D <sub>5</sub> -PRP) <sub>2</sub> -Pinakol	263	280	281	303	583	40%	
	BTP-(D <sub>5</sub> -PRP)-Pinakol	272	289	290	312	601	100%	
	(BTP) <sub>2</sub> -Pinakol	281	298	299	321	619	41%	

4 ACP + <sup>13</sup> C-ACP		1,2-Dibenzoylthane					APCI und ESI	
		(ACP) <sub>2</sub> -DBZE	221	238	239	261	499	83% (B)
ACP 0,025 M		ACP-( <sup>13</sup> C-ACP)-DBZE	222	239	240	262	501	100% (B)
<sup>13</sup> C-ACP 0,025 M		( <sup>13</sup> C-ACP) <sub>2</sub> -DBZE	223	240	241	263	503	51% (B)
60 min HI 2x UVA-LEDalt								
		Pinakole						
ATP-System		(ACP) <sub>2</sub> -Pinakol	225	242	243	265	507	64% (B)
gemischt		ACP-( <sup>13</sup> C-ACP)-Pinakol	226	243	244	266	509	100% (B)
<sup>13</sup> C-ACP-System		( <sup>13</sup> C-ACP) <sub>2</sub> -Pinakol	227	244	245	267	511	40% (B)

**Legende:**

- vorgelegtes System
- gemischt
- zugewetztes System

Tabelle 13 (zweiseitig): Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung der Einbauexperimente isotonenmarkierter Spezies. (Erklärungen im Fließtext.)

(A) Es sind jew. die (gerundeten) Massen der gesuchten Komponente gezeigt. Zur Auswertung wurde jeweils die exakt berechnete monoisotopische Masse mit den Spektren verglichen. Grau unterlegt sind die Masse der nicht-ionisierten Komponenten gezeigt. Die MS-Spektren wurden ausgewertet hinsichtlich des Auftretens der Massen der folgenden ionisierten Spezies: M+H-H<sub>2</sub>O, M+H, M+Na, 2M+Na. Gefundene Massen sind grün unterlegt. Nur den Einträgen 1 und 3b liegen hochaufgelöste Spektren zugrunde. Die Intensitäten und die Verhältnisse der gefundenen Signale wurden aus den erhaltenen Spektren oder mittels des Programms mMass abgelesen. Intensitäten von 2M+23-Peaks wurden rechnerisch verdoppelt, um näherungsweise beide Äquivalente des gesuchten Moleküls zu berücksichtigen. Einbauverhältnisse wurden pro Messung (d.h. pro Fraktion und pro Messmethode (APCI oder ESI)) gebildet (bezogen auf das intensivste Signal, das als 100% gesetzt wurde), außer wenn anderes angegeben ist. Danach wurden Mittelwerte aller gefundenen Einbauverhältnisse gebildet, ungeachtet dessen ob sie via APCI- oder ESI-Methode gemessen wurden. Es wurde jeweils die Summe aller Signale gebildet, die auf eine gesuchte Spezies hindeuten.

(B) Die darunterliegenden Isotopensignale der natürlich vorkommenden <sup>13</sup>C-Satelliten wurden in Näherung herausgerechnet. Dazu wurden in allen Fällen (also näherungsweise auch bei 2M+23-Signalen) eine relative Häufigkeit von 17,55% und 1,85% angenommen bzw. mit dem Programm ChemCalc (vgl. Fussnote 18 auf S.44) berechnet; alle Werte wurden nur auf den Hauptpeak bezogen korrigiert.

(C) Die einzelnen prozentualen Verteilungen der verschiedenen Fraktionen wurden gemittelt. Danach wurde der höchste Wert als 100% gesetzt und die anderen relativ dazu in Prozent ausgedrückt.

(D) Da innerhalb einer Probenmessung nicht mehrere der betrachteten Komponenten gefunden wurden, konnte keine interne Relation ausgerechnet werden. Stattdessen wurde unter den folgenden Annahmen näherungsweise jeweils die Summe der Signale aller Fraktionen, die auf eine bestimmte gesuchte Spezies hindeuten, gebildet, und APCI-Messungen von ESI-Messungen getrennt behandelt. Einbezogen wurden die Sammeldauer während der chromatographischen Vortrennung, die Verdünnung zur Messung im Massenspektrometer und die Stöchiometrie der Anzahl der Moleküle pro Signal. Nicht berücksichtigt werden konnte die Messdauer pro Probe und das nicht-lineare Verhalten zwischen injizierte Probenmenge und Signalintensität im Massenspektrometer. Zum Vergleich wurde die nicht-getrennte Probe 3b gemessen; man beachte die (vermutlich der Näherung und den Messungenauigkeiten) geschuldeten Abweichungen.

phenon in nicht ganz äquimolarer Menge wie das nicht-markierte Acetophenon anwesend war aufgrund einer geringeren Reinheit durch die eigene Synthese und Isolation der eingesetzten Verbindung; vermutlich war noch etwas Lösemittel im markierten Edukt anwesend. Außerdem können Abweichungen des Kolbenhubs der Pipette mitbewirkt haben, dass keine exakt gleichen Mengen vorlagen, da <sup>13</sup>C-Acetophenon volumetrisch zugegeben wurde.

Fazit der Einbauexperimente:

Alle drei Experimente zum Butyrophenon-System zeigen einen sehr geringen Einbau exogener Spezies in gebildete 1,2-Dibenzoylethane. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei der Pinakolbildung ein in etwa statistischer Einbau der markierten Spezies.

Das „reine“ Acetophenon-System zeigt im Gegensatz dazu in beiden Fällen eine in etwa statistische Verteilung des Einbaus der markierten Spezies ohne Präferenz. Der Mechanismus der 1,2-Dibenzoylethan-Bildung muss in diesem also prinzipiell auf einem anderen Wege ablaufen als in den Fällen des Butyrophenon-Systems.

Die Ergebnisse sind ein starkes Indiz für die wenig-effiziente Bildung primärer und sekundärer Phenacylradikale durch  $\alpha$ -C-H-Abstraktion (Weg 6). Sie sprechen gegen 1,2-Dibenzoylethan-Bildungswege als Hauptweg, die zum Einbau exogener Grundkörper führen würden: Weg 6, im weiteren bzw. indirekten Sinne (mit R = Ethyl) Wege 7, 11, 16, 17, 18, 21, Wege L3-L4, und Wege K1-K6 (vgl. theoretischer Teil S.32 ff.).

### 3.4.6 Experimente zur LAT-Hypothese

Zur Untersuchung der im theoretischen Teil geschilderten LAT-Überlegungen zur 1,2-Dibenzoylathan-Bildung (vgl. S.33 ff.) wurden mehrere Experimente durchgeführt.

UV-VIS-spektroskopischer Nachweis von für LAT-Spezies typische und durch Sauerstoffkontakt verringerbare Absorptionsmaxima: Zunächst wurde UV-VIS-spektroskopisch untersucht, ob bei Bestrahlung des Butyrophenon-Systems und des Acetophenon-Systems ein ähnliches wie das aus dem Benzophenon-Themenkreis bekannte, für LATs charakteristisches Absorptionsmaximum von ca. 320 nm auftritt, das nach Sauerstoffexposition rasch abnehmen sollte<sup>[60,141,166]</sup>. Dazu wurden verschlossene Reaktions-Vials im Schacht eines UV-VIS-Spektrometers gemessen, und zwar vor und nach der Bestrahlung jeweils gegen die unbestrahlte Eduktlösung.

Im Butyrophenon-System (A16-7-18) konnte eine Bande bei ca. 320 nm beobachtet werden (Vergleich vor Bestrahlung vs. nach Bestrahlung), die auch am nächsten Tag noch vorhanden war im noch verschlossenen Vial. Nach Spülen mit bzw. Durchperlen-Lassen von Luft nahm die Bande rasch ab. Nach mehrfachem Durchperlen-Lassen von Luft verschwand sie innerhalb von ca. 2 min vollständig. Im Acetophenon-System (A17-7-18), gleichbehandelt wie das Butyrophenon-System, konnte keine analoge Bande bei ca. 320 nm beobachtet werden.

Dieser Befund ist ein Indiz dafür, dass LAT-Spezies analog zum Benzophenon-Themenkreis auch hier auftreten. Vermutlich ist im reinen Acetophenon-System keine LAT-Bande beobachtbar, da LAT-Spezies Rekombinationsprodukte von Ketylradikalen sind, die wiederum durch HAT-Prozesse entstehen. Da Acetophenon kein guter HAT-Donator ist, entstehen nur wenige Ketylradikale. Im Umkehrschluss würde dies für das Butyrophenon-System bedeuten, dass wahrscheinlich entweder intramolekulare LATs die Bande bewirken, oder dass dort andere gute HAT-Donatoren auftreten (ACP-Enol). Vor diesem Hintergrund wurde die folgende weitere Untersuchung zu LAT-basierten Überlegungen vorgenommen.

Abreicherungs-Experiment vermuteter LATs durch zwischenzeitliche Anwesenheit von Sauerstoff: Wie beschrieben war im Butyrophenon-System die beobachtete Bande bei ca. 320 nm unter fortwährendem Luftausschluss auch am nächsten Tag noch messbar, weshalb während der Bestrahlung des Butyrophenon-Systems von einer Anreicherung der für die Bande ursächlichen sauerstoffempfindlichen Spezies auszugehen ist. Auch beim Benzophenon-Themenkreis ist in der Literatur<sup>[60]</sup> beschrieben, dass LAT-Spezies in verschlossenen Reaktionsgefäßen unter Sauerstoffausschluss über 24 Stunden vorliegen. Die vermutete Anreicherung an LATs wurde experimentell folgendermaßen überprüft:

Das Butyrophenon-System wurde für insgesamt 30 min bestrahlt (Einträge 18 (ohne O<sub>2</sub>) und 19 (gespült mit Luft) der Clusteranalyse, beide A11-07-18, bestrahlt mit 4x neuen UVB-Röhrenlampen, 0,05 M in 3 mL ACN in Quarzgefäßen, vgl. S.62 und S.255). Es wurde dabei jedoch alle 5 min die Bestrahlung unterbrochen, 2 min mit Luft gespült, danach 3 min mit Argon gespült und anschließend weiterbestrahlt. Dass die jeweils erneute Sauerstoffverdrängung erfolgreich war, wurde nach Beendigung des Experiments überprüft durch die Abwesenheit von nachweisbaren Peroxid- bzw. Hydroperoxid-Mengen.

Im Analogieschluss zum Benzophenon-Themenkreis sollte Luftsauerstoff die LATs oxidieren bzw. abreichern und somit die Gleichgewichts-Rückreaktion zu den Vorläuferradikalen unter-

binden<sup>[8,100,142,167–169]</sup> bzw. zu weniger 1,2-Dibenzoylethan im Sinne der LAT-Wege L1-L4 führen (vgl. S.34). Das Referenzexperiment (Eintrag 18 der Clusteranalyse, gleiche Bestrahlungszeit bzw. Reaktionsparameter, aber ohne Unterbrechung durch Spülen mit Luft und Argon) wird in Abbildung 27 verglichen.

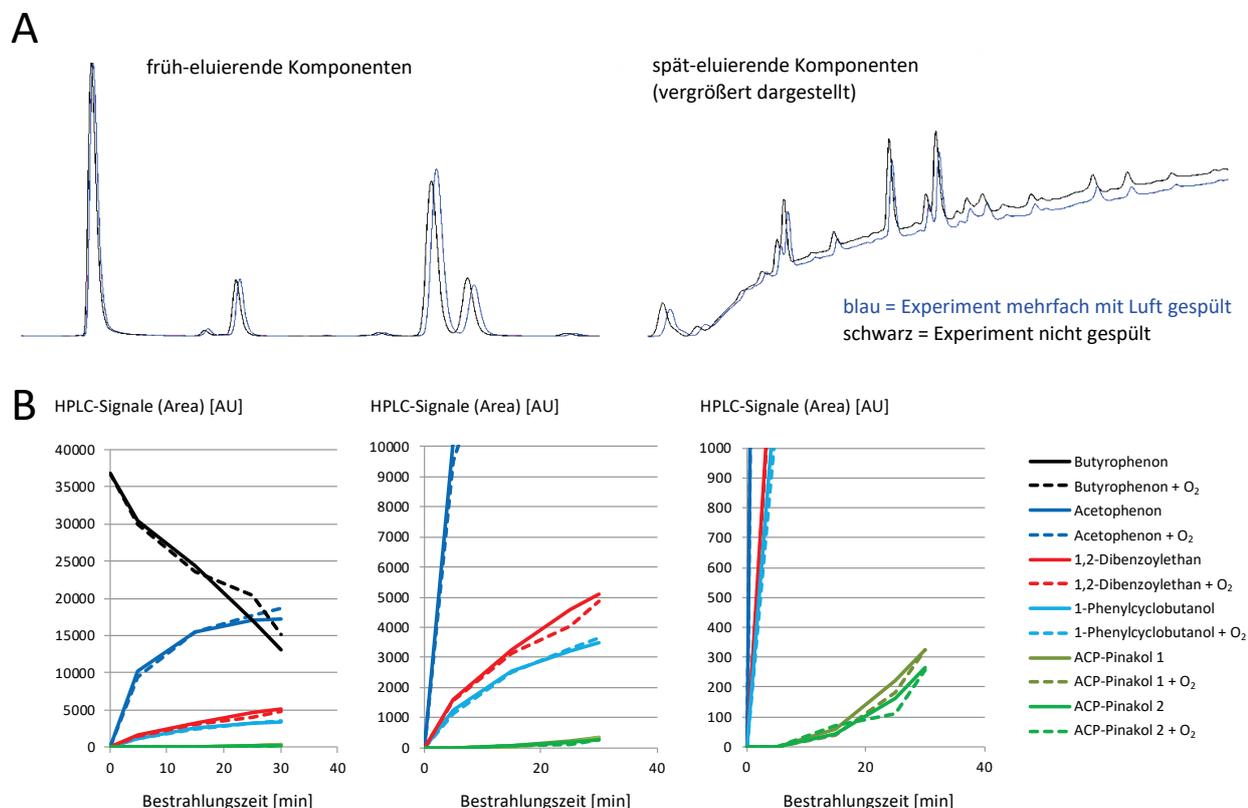


Abbildung 27: Experimente zum Einfluss zwischenzeitlicher Sauerstoffexposition bei Bestrahlung des Butyrophenon-Systems.

A: Überlagerte Chromatogramme beider für jew. 30 min bestrahlter Ansätze: Die Daten des mit Luft gespülten Experiments sind blau, und jene des nicht-gespülten Experiments sind schwarz dargestellt. Aufgrund der Größe der Graphik sind keine Retentionszeiten gezeigt.

B: Vergleich der Komponentensignal-Zeit-Auftragung beider Experimente: Mittig und rechts sind vergrößerte Ausschnitte zur besseren Erkennbarkeit der Minderkomponenten-Plots gezeigt.

Die Chromatogramme und Komponentensignal-Zeit-Auftragungen (Abbildung 27) zeigen ein im Rahmen von Schwankungen der Messwerte exakt gleiches Bild in beiden Experimentalreihen. Die zwischenzeitliche Sauerstoff-Exposition scheint keinerlei Einfluss auf die HPLC-chromatographisch detektierbaren Signale zu haben. Vor diesem Hintergrund erscheint es sehr unwahrscheinlich, dass LAT-Spezies mit den beobachtbaren Produkt-Fractionen im Zusammenhang stehen.

Fazit der LAT-Experimente: Die Bildung von LAT-Spezies ist im Butyrophenon-System plausibel bzw. wahrscheinlich. Die LAT-Spezies (und deren An- und Abreicherung) scheint jedoch keinen Einfluss auf die Menge an gebildetem 1,2-Dibenzoylethan und an Pinakolen zu haben. Dies spricht gegen die LAT-Wege L1-L4 (vgl. S.33 ff.) als relevante, zum 1,2-Dibenzoylethan führende Grundkörper-Kupplungswege, da die nach Sauerstoffkontakt vorliegenden oxidierten Spezies nicht mehr zur Abspaltung des initial an den Phenylring gebundenen Ketylradikals im Gleichgewicht befähigt sind<sup>[8,100]</sup>. Außerdem ist davon auszugehen, dass die LAT-Konzentrationen durch den Sauerstoffkontakt deutlich verringert wurden, jedoch ohne dass dies auch zu einer deutlich verringerten Produktbildung führte.

### 3.4.7 Kreuzexperimente mit bekannten Komponenten des Butyrophenon-Systems und mit 1-Naphthol

Es wurde untersucht, ob bekannte oder denkbare Komponenten des Butyrophenon-Systems katalytisch eine höhere 1,2-Dibenzoylethan-Bildung im Acetophenon-System bewirken können (vgl. Wege K1-K5 im theoretischen Teil auf S.30 ff.). Dazu wurden verschiedene Kreuzexperimente unter Zusatz jeweils einer käuflich erhältlichen Butyrophenon-System-Komponente zum Acetophenon-System durchgeführt (vgl. die Tabellen 35, 36 und 37 im Anhang auf S.256 ff.). Auch Kreuzexperimente zwischen zwei Komponenten des Butyrophenon-Systems untereinander wurden untersucht. Alle Experimente wurden, wenn nicht anders angegeben, unter HI-Bedingungen mittels UVA-LEDs in Borosilikat-Vials für 60 min im Mikromaßstab bestrahlt (vgl. S.175) und basierend auf Messungen mit dem analytischen HPLC-Trennsystem („für das Butyrophenon-System“) interpretiert (vgl. S.176). Wenn nichts anderes angegeben ist, wurde entweder ein Krümel der zweiten Komponente („qualitativ“) im Mikromaßstabsansatz gelöst (Feststoffe), oder 1 µL pro 1 mL des Ansatzes (Flüssigkeiten) zugesetzt. Da keine experimentellen Hinweise auf die Entstehung von 1-Phenylethanol oder 1-Phenylbutanol auftraten, wurde auf ein Kreuzexperiment entsprechend Weg K1 verzichtet. Weg K6 wurde zwar im Rahmen der Überlegungen mitberücksichtigt, aber durch die Einbauexperimente isopenmarkierter Spezies (vgl. S.85 ff.) überprüft, da ACP-Enol nicht separat zugesetzt werden kann. Eine gewisse Skepsis ist bei Interpretationen geboten, die nur auf HPLC-Signalen basieren, da im Butyrophenon-System Ko-Elution als Limitation dieser Vorgehensweise auftreten kann.

Zusatz von ACP-Pinakol zu Acetophenon (Weg K2): Bei Bestrahlungszeiten, die beim Butyrophenon-System (0,05 M) zu einem vollständigen Umsatz führen würden (10 min), wurde keine erhöhte 1,2-Dibenzoylethan-Menge beobachtet. Bei deutlich längeren (übertriebenen) Bestrahlungszeiten (ca. 60 min) wurden leicht erhöhte 1,2-Dibenzoylethan-Mengen gefunden. Bei langer und intensiver Bestrahlung scheint also ein kleiner Effekt messbar zu sein, der für eine schwache Beteiligung durch tertiäre Alkohole spricht. Die Acetophenon-Pinakol-Anwesenheit kann aber mengenmäßig nicht ursächlich sein für die im Butyrophenon-System gefundene 1,2-Dibenzoylethan-Menge. Dort wurde nur bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt, und nicht lange darüber hinaus.

Zusatz von 1-Phenylcyclobutanol zu Acetophenon (Weg K3): Bei langer Bestrahlungszeit (60 min) tritt ein höheres 1,2-Dibenzoylethan-Signal auf (Signalverhältnis „mit“/„ohne“ = 1,5). Auch hier kann bei langer und intensiver Bestrahlung ein schwacher Effekt analog zum Pinakol-Zusatz unterstellt werden. Da aber hinsichtlich der übertriebenen langen Bestrahlungszeiten nur etwas mehr 1,2-Dibenzoylethan entsteht, kann die 1-Phenylcyclobutanol-Anwesenheit mengenmäßig nicht ursächlich sein für die hauptsächliche im Butyrophenon-System beobachtete 1,2-Dibenzoylethan-Menge bei Bestrahlung bis zum vollständigen Butyrophenon-Umsatz. Bei Bestrahlung von 1-Phenylcyclobutanol allein in einem Referenzexperiment konnten keine nennenswerten Produktsignale beobachtet werden.

Zusatz von 1-Tetralon zu Acetophenon (Weg K4): Das 1,2-Dibenzoylethan-Signal ist um den Faktor 7 deutlich erhöht (Signalverhältnis „mit“/„ohne“ = 7). Als zweites Vergleichskriterium wurde der Bezug auf die Summe beider ACP-Pinakol-Signale als „system-interne Referenz“ gewählt, um Fehlerquellen durch bspw. unterschiedliche Lichtintensitäten durch Vials verschiedener Wandungsdicken und Chargen näherungsweise zu kompensieren. Das Signalverhältnis 1,2-Dibenzoylethan/ACP-Pinakol beläuft sich bei Ansätzen des reinen Acetophenon-Systems in etwa auf 0,2. Bei 1-Tetralon-Zusatz

ergibt sich ein Signalverhältnis 1,2-Dibenzoylethan/ACP-Pinakol von 0,88. Als Quotient („mit“/„ohne“)-1-Tetralon-Zusatz ergibt sich aus diesem „internen Vergleich“ eine um den Faktor von ca. 4,5 erhöhte 1,2-Dibenzoylethan-Bildung.

Allerdings wurde in den Experimenten zum einen zum Provozieren eines Effekts (gemäß HPLC-Signalintensität) ca. 30 mal- mehr 1-Tetralon zugesetzt als im Butyrophenon-System entsteht, und für 60 min übertrieben lange bestrahlt. 1-Tetralon wurde zu einem 0,03-molaren Acetophenon-System zugesetzt, da 1-Tetralon einen vergleichbaren Chromophor wie Acetophenon aufweist. Somit entsprachen die Systeme unter der Annahme identischer Chromophore in etwa dem 0,05-molaren Chromophor-Fall. (Die Signalsumme von Acetophenon und 1-Tetralon ist  $18.260 + 15.551 = 33.811$  [AU].)

Zum anderen wird bei der Bestrahlung reiner 0,05-molarer Acetophenon-Systeme auch ohne 1-Tetralon-Zusatz die ca. 4-fache Menge 1,2-Dibenzoylethan gebildet (möglicherweise ein Konzentrationseffekt). Vergleiche man nun in grober Näherung „quer über die Konzentrationssysteme“ die 1,2-Dibenzoylethan-Menge des 0,03-molaren (Acetophenon + 1-Tetralon)-Systems mit jener des reinen 0,05-molaren Acetophenon-Systems, so wäre trotz der ähnlichen Chromophoren-Konzentration im 0,03-molaren (Acetophenon + 1-Tetralon)-Fall eine um den Faktor von ca. 1,7 erhöhte 1,2-Dibenzoylethan-Bildung vorhanden, was möglicherweise einem tatsächlichen Effekt des 1-Tetralons entspricht.

Als Referenzexperiment wurde auch 1-Tetralon alleine bestrahlt. Zwar wurden verschiedene spät-eluierende Komponenten beobachtet, jedoch keine bei einer zu 1,2-Dibenzoylethan passenden Retentionszeit. (Den spät-eluierenden Komponenten wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter nachgegangen.)

Restunsicherheiten bestehen zum einen generell in den breiten und unregelmäßigen Peakformen, wobei dies jedoch auch bei gelungenen Messungen beobachtet wurde. Zum anderen wäre möglich, dass bspw. kleine 1,2-Dibenzoylethan-Mengen in anderen Fraktionen ko-eluiert sind, möglicherweise in der Acetophenon-Hauptfraktion. Dies könnte das 1,2-Dibenzoylethan-Signal bei sehr kleinen Mengen anteilig stärker verringern als bei höheren Mengen. Allerdings wurde in anderen Messreihen massenspektrometrisch kein 1,2-Dibenzoylethan in der Acetophenon-Hauptfraktion gefunden. Zufällig könnten bei 1-Tetralon-Zusatz Acetophenon oder 1-Tetralon selbst in der 1,2-Dibenzoylethan-Fraktion ko-eluieren. Außerdem könnte ein Photoprodukt, zu dessen Bildung sowohl Acetophenon als auch 1-Tetralon anwesend sein müssen, eine zu 1,2-Dibenzoylethan vergleichbare Retentionszeit aufweisen. Beides wird als unwahrscheinlich angesehen.

Es wird geschlussfolgert, dass 1.) 1-Tetralon alleine keine Quelle der 1,2-Dibenzoylethan-Bildung ist, und 2.) ein gewisser, zu mehr 1,2-Dibenzoylethan führender Einfluss der 1-Tetralon-Anwesenheit zu existieren scheint. Dieser tritt jedoch selbst bei den geschilderten „übertriebenen“ Bedingungen in einem Maße auf, dass hinsichtlich der gebildeten Mengen nicht für die hauptsächliche 1,2-Dibenzoylethan-Bildung im Butyrophenon-System ursächlich sein kann.

Zusatz von 1-Naphthol zu Acetophenon (Weg K5): Es ist literaturbekannt, dass 1.) Phenol die photochemische 1,2-Dibenzoylathan-Bildung aus Acetophenon katalysiert<sup>[16]</sup>, und 2.) das Phenol-Analogon 1-Naphthol photochemisch aus 1-Tetralon in geringen Mengen entstehen kann<sup>[164]</sup>. Ergänzend zum beobachteten 1-Tetralon-Einfluss wurde deshalb untersucht, ob 1-Naphthol-Zusatz zu einer höheren 1,2-Dibenzoylathan-Bildung führt. Dabei wurde 1-Naphthol zum Provozieren eines Effekts in relativ hohen Mengen zum Acetophenon-System zugesetzt und im Mikromaßstabsansatz (60 min; ein Krümel 1-Naphthol) bzw. im 250 mL-Ansatz (UVA-LED für 5 bzw. 10,5 h; 1-Naphthol 0,01 M) bestrahlt (vgl. Tabelle 37 auf S.258 im Anhang). Beim Vergleich zwischen 1-Naphthol-An- und Abwesenheit konnte im Acetophenon-System keine erhöhte 1,2-Dibenzoylathan-Bildung beobachtet werden. Stattdessen scheint eine erhöhte 1-Naphthol-Anwesenheit zu einem deutlich verringerten Verhältnis (1,2-Dibenzoylathan/ACP-Pinakol) zu führen. Bei 1-Naphthol-Abwesenheit ist das Verhältnis 1,2-Dibenzoylathan/ACP-Pinakol am höchsten.

Fazit: Es konnten also keine Indizien für die Richtigkeit der Hypothese gefunden werden, dass 1-Naphthol katalytisch Acetophenon in Acetophenon-Enol umwandeln kann (Weg K5). Möglicherweise fungiert 1-Naphthol stattdessen als HAT-Donator gegenüber einem Teil der angeregten Ketoformen<sup>[16]</sup>. Dadurch würden weniger ACP-Enolformen in PAR umgewandelt, was das geringe Verhältnis 1,2-Dibenzoylathan/ACP-Pinakol bzw. die ausbleibende 1,2-Dibenzoylathan-Bildung erklären könnte.

Zusatz von 1,2-Dibenzoylathan zu Acetophenon: Es wurden keine neuen Photoprodukt-Signale beobachtet. Beide Komponenten scheinen nicht miteinander zu reagieren. Möglicherweise desaktiviert angeregtes 1,2-Dibenzoylathan via Energietransfer auf Grundzustands-Acetophenon.

Kreuzexperiment zwischen 1,2-Dibenzoylathan und ACP-Pinakol: Es wurden bei Bestrahlung für 10 min keine neuen Photoprodukt-Signale und keine nennenswert verringerten 1,2-Dibenzoylathan- bzw. ACP-Pinakol-Signale beobachtet. Deshalb ist davon auszugehen, dass 1,2-Dibenzoylathan nicht nennenswert mit den Pinakol-Komponenten reagiert.

Fazit aller Kreuzexperimente: Es scheinen schwache Einflüsse von ACP-Pinakol (Weg K2), 1-Phenylcyclobutanol (Weg K3) und 1-Tetralon auf die gebildete 1,2-Dibenzoylathan-Menge bei den geschilderten Reaktionsparametern zu existieren, die jedoch mengenmäßig nicht für das im Butyrophenon-System erzeugte Gros an 1,2-Dibenzoylathan ursächlich sein können. Vor dem Literaturhintergrund könnten Photoenolisierungsprozesse wie von Barroso *et al.*<sup>[161]</sup> geschildert beteiligt sein (vgl. theoretischer Teil S.38 ff.), was im hiesigen Rahmen jedoch mit Blick auf die Zielsetzung der Arbeit nicht weiter untersucht wurde. Die Hypothese zum phenol-analogen Verhalten von 1-Naphthol wurde widerlegt.

Eine Fehlerquelle könnte das Verfälschen der Ergebnisse durch unterschiedliche Lichtintensitäten durch Vials verschiedener Wandungsdicken und Chargen sein. Generell wurden aber im Rahmen dieser Arbeit keine derart bedingten Schwankungen in den gefundenen Größenordnungen (ca. Faktor 1,7 im 1-Tetralon-Fall) beobachtet.

## 3.5 Experimente mit aromatischen und aliphatischen Butyrophenon-Analoga

### 3.5.1 Aromatische Butyrophenon-Analoga

Um die Frage zu adressieren, ob sich die beobachtete 1,2-Dibenzoylathan-Bildung auf weitere Vertreter der Verbindungsklasse der Alkylphenylketone generalisieren lässt, wurden die länger-kettigen Analoga Valerophenon, Hexanophenon und Octanophenon untersucht (Tabelle 14). Dazu wurden sie jeweils 0,05 M in ACN bis zu vollständigem Umsatz bestrahlt (vgl. Tabelle 34 auf S.255). Die gefundenen 1,2-Dibenzoylathan-Signale wurden jeweils durch die Aufstock-Methode verifiziert.

Zeile	Aromatisches Keton	Umsatz	HPLC-Signale (Area) [AU]		verif.(A)
			Acetophenon	1,2-Dibenzoylathan	
1	Valerophenon (A03-07-17)	vollst.	20215	1800 (B)	ja
2	Hexanophenon (A06-07-17)	vollst.	19748	2798	ja
3	Octanophenon (A06-07-17)	vollst.	13843	7921	ja

Tabelle 14: Daten der Photoumsetzung länger-kettiger Butyrophenon-Analoga.

(Erläuterungen im Fließtext.)

(A) Verifiziert mittels Aufstockmethodik mit einer käuflich erhaltenen 1,2-Dibenzoylathan-Referenz.

(B) Vermutlich überlagert mit einer Yang-Produkt-Fraktion. Abschätzung: Gesamtsignal = 4708 AU, Signal des erst-eluierenden Yang-Produkts = 2908 AU, Differenz = 1800 AU.

Beim Hexano- und Octanophenon-System sind die beiden charakteristischen Fraktionen vorhanden, die in jeweils gleichen zeitlichen Abständen vor und nach der 1,2-Dibenzoylathan-Fraktion eluieren (nicht gezeigt). Diese Fraktionen sind vermutlich gebildetes ACP-Pinakol. Außerdem sind Stereoisomere des jeweiligen Yang-Cyclisierungsprodukts zu erwarten. In allen drei Fällen wurde ein Muster zweier kurz hintereinander eluierender Fraktionen beobachtet. Alle diese Fraktionen eluieren später als 1-Phenylcyclobutanol, was zur Erwartung passt, dass sie längere Alkylsubstituenten aufweisen. Im Fall des Valerophenon-Systems sind vermutlich die zweit-eluierende Yang-Produkt-Fraktion und der 1,2-Dibenzoylathan-Peak zufällig überlagert (bei der typischen Retentionszeit von 7,9 min). Aufgrund des zeitlichen Horizonts dieser Arbeit wurde diese Situation als Restunsicherheit bzw. Ungenauigkeit akzeptiert und auf eine weitere bzw. erneute Optimierung des Trennsystems verzichtet. Es ist also wahrscheinlich weniger 1,2-Dibenzoylathan aus Valerophenon gebildet worden, als Tabelle 14 suggeriert. In den geschilderten Fällen wurde 1,2-Dibenzoylathan bei relativ hohen Strahlungsintensitäten und vollständigem Edukt-Umsatz gemäß analytischer HPLC gebildet. Die dabei auftretenden Signalstärken liegen in der Größenordnung von 2000-8000 AU, kongruent zum Butyrophenon-System.

Fazit der Experimente zu aromatischen Butyrophenon-Analoga: Es ist also nicht nur beim Butyrophenon-System, sondern auch beim Umsatz der länger-kettigen Analoga vom Ablaufen der 1,2-Dibenzoylathan-Bildung auszugehen, wobei die gefundenen Signale höher sind als jene, die bei Bestrahlung des Acetophenon-Systems auftreten.

### 3.5.2 Aliphatische Butyrophenon-Analoga

2-Pentanon ist das einfachste aliphatische Butyrophenon-Analogon. Es wurde deshalb untersucht, ob im 2-Pentanon-System auch eine vermehrte Acetylaceton-Bildung auftritt, im Vergleich zum Aceton-System. Laut Literatur ist zu erwarten, dass Acetylaceton sowohl im 2-Pentanon-System (u.a. aus dem Produkt Aceton<sup>[230]</sup>) als auch im dem Aceton-System gebildet wird<sup>[23,119,121,122,126]</sup> (vgl. S.22 ff.), wobei Acetylaceton in der vorgenommenen Recherche, u.a. in der SciFinder-Datenbank<sup>29 [28]</sup>, nicht als beschriebenes Photoprodukt von 2-Pentanon oder 2-Hexanon gefunden wurde.

Dazu wurde ein analytisches HPLC-Trennsystem erarbeitet, das untypischerweise auf 90% Wasser- und 10% Acetonitril-Anteil in der instationären Phase der RP-HPLC beruht (vgl. S.176). 2-Pentanon und Aceton wurden bei jeweils identischen Bestrahlungsparametern umgesetzt (vgl. S.175).

Im Vergleich zum Aceton-System (Signal-Area 661 AU, über drei Messungen gemittelt) wies das HPLC-Signal des 2-Pentanon-Systems der passenden Retentionszeit in etwa die doppelte HPLC-Signalstärke auf (Signal-Area 1337 AU, über drei Messungen gemittelt). Das Signal wurde jew. durch Aufstockmethodik mit einer käuflich erworbenen Acetylaceton-Referenz identifiziert. Es wurde dabei angenommen, dass 2-Pentanon bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt wurde. Anhand des Hubs eines Spritzenkolbens war die Gasentwicklung beobachtbar (ca. 25 mL) und der Umsatz im Groben verfolgbar. Ein nicht ganz vollständiger Umsatz steht in keinem Widerspruch zur hiesigen Interpretation. Vor dem Hintergrund der Siedepunkte bei Normaldruck (Aceton 56°C<sup>[231]</sup>, 2-Pentanon 102°C<sup>[231]</sup>, Acetylaceton 192°C<sup>[231]</sup>) ergaben Kontrollversuche mit längerer Zeit der Abtrennung am Rotationsverdampfer keinen signifikanten Unterschied in den Chromatogrammen. Deshalb wird eine zunächst denkbare Ko-Elution von noch nicht umgesetztem 2-Pentanon mit Acetylaceton ausgeschlossen. Hinzu kommt, dass Mono-Keto-Verbindungen nur eine schwache Detektierbarkeit im erarbeiteten Trennsystem aufwiesen. Es bestehen jedoch Restunsicherheiten: Beide Systeme weisen eine Vielzahl an Signalen bzw. Komponenten auf, von denen manche überlappend eluierten. Möglicherweise werden Komponenten von anderen zurückgehalten, oder andere Komponenten als die Betrachteten weisen dieselbe Retentionszeit auf. Da beim Aceton regiochemisch zwei  $\alpha$ -C-H-Bindungen vorliegen, sind die möglichen Reaktionsweisen (vgl. S.22 ff. im theoretischen Teil) vermutlich auch komplexer, da Aceton-Enol auch allylische H-Atome aufweist.

Fazit der Experimente zu aliphatischen Butyrophenon-Analoga: Es konnten Hinweise erarbeitet werden, dass möglicherweise Acetylaceton vermehrt aus dem 2-Pentanon-System entsteht. Dem könnte ein zum untersuchten Butyrophenon-System analoges Geschehen zugrunde liegen.

---

<sup>29</sup> Anmerkung: Suche mittels der „reaction structure“-Funktion (Stand 17.02.2020).

### 3.6 Experimente zur Photoreaktivität von 1,2-Dibenzoylathan

Um einen qualitativen Eindruck der Photoreaktivität von 1,2-Dibenzoylathan selbst zu erhalten, wurde 1,2-Dibenzoylathan 1.) ohne Reaktionspartner, 2.) bei Anwesenheit des HAT-Donators 2-Propanol (photoreduktive Bedingungen) und 3.) bei Anwesenheit von Vinylacetat (elektronenreiches Olefin), jeweils im Lösemittel Acetonitril bestrahlt. Das Ziel war dabei der qualitative Eindruck der Photoreaktivität, und nicht die exakte Quantifizierung des Beobachteten. Auffallend war, dass 1,2-Dibenzoylathan bei Reaktionspartner-Anwesenheit und vergleichbaren Bestrahlungsbedingungen deutlich langsamer umgesetzt wird als Butyrophenon. Es wurden keine exakten Umsätze und Quantenausbeuten bestimmt, da dies außerhalb des Fokus dieser Arbeit liegt.

#### 3.6.1 Bestrahlung von 1,2-Dibenzoylathan alleine ohne Reaktionspartner

1,2-Dibenzoylathan (0,05 M) wurde in ACN für 3 Stunden mittels UVB- bzw. UVC-Licht bestrahlt <sup>[220]</sup> (3 mL-Maßstab, 20°C, Quarzglas, jeweils 2 Röhrenlampen, vgl. Tabelle 34 auf S.255). Die überlagerten Chromatogramme sind in Abbildung 28 gezeigt. Trotz relativ langer Bestrahlung der 0,05-molaren Lösung für 3 Stunden sind näherungsweise keine bzw. kaum Photoprodukte erkennbar. Die Retentionszeit eines in sehr geringen Mengen entstandenen Photoprodukts von 4,2 min passt zu Acetophenon. Acetophenon ist vermutlich aus 1,2-Dibenzoylathan durch dessen  $\beta$ -Spaltung und anschließendem HAT entstanden <sup>[113,117,160]</sup>.

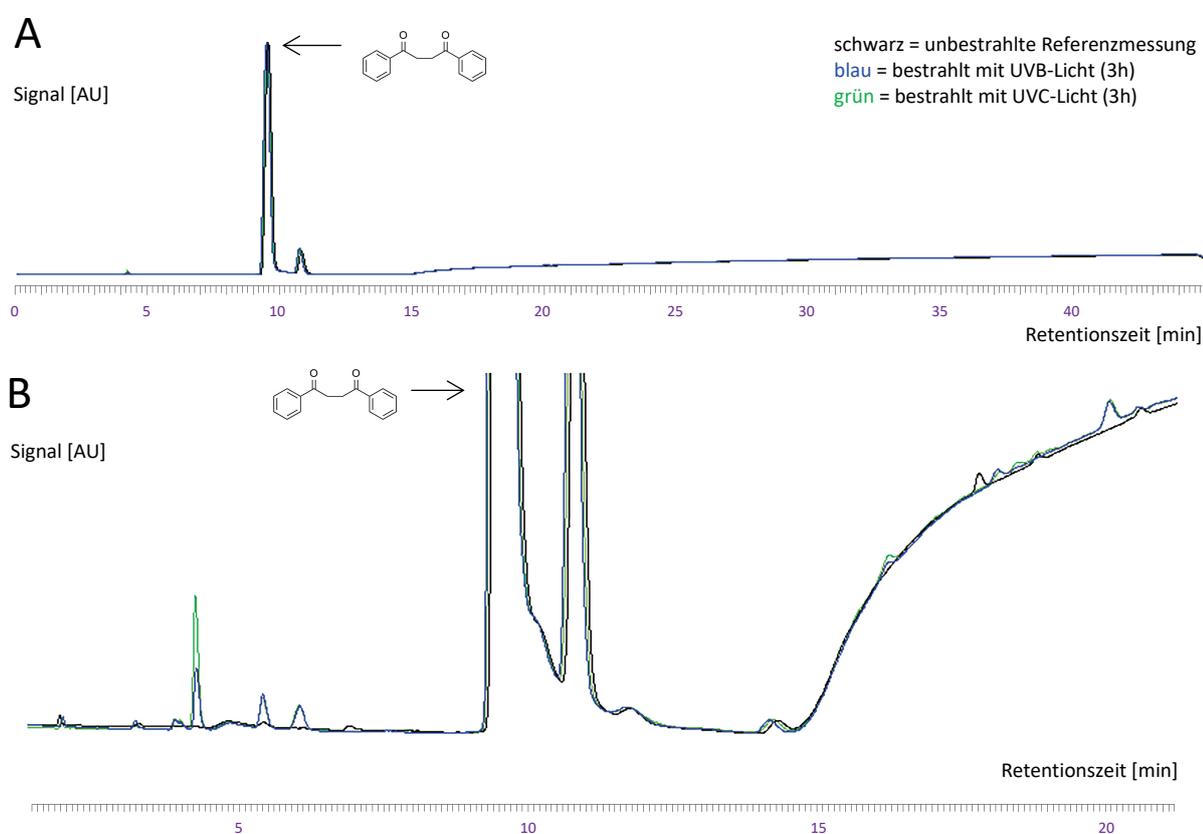


Abbildung 28: Überlagerte Chromatogramme von bestrahltem 1,2-Dibenzoylathan. 1,2-Dibenzoylathan wurde jeweils 0,05 M in Acetonitril umgesetzt <sup>[220]</sup>.

A: Das gesamte Chromatogramm ist gezeigt.

B: Ein vergrößerter Ausschnitt (ohne Dimensionen) zeigt schwache Photoprodukt-Signale.

In den ebenfalls 0,05-molaren Butyrophenon-Experimenten musste für einen vollständigen Umsatz vergleichsweise für ca. 60-120 min unter ähnlichen Bedingungen bestrahlt werden (vgl. Einträge 12-21 der Cluster-Analyse Tabelle 4 auf S.62). 1,2-Dibenzoylathan ist jedoch nicht zum Norrish-Typ-II-Prozess befähigt. Es wird geschlussfolgert, dass 1,2-Dibenzoylathan relativ photostabil ist. Dieser Befund wurde in weiteren Experimenten mittels UVA-LED-Bestrahlung ebenfalls bestätigt (nicht gezeigt, A30-01-18, A02-02-18, A05-02-18).

### 3.6.2 Bestrahlung von 1,2-Dibenzoylathan in Anwesenheit von 2-Propanol

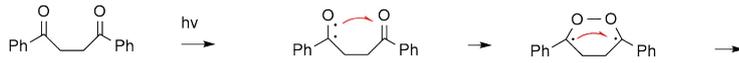
1,2-Dibenzoylathan (0,05 M) wurde in Anwesenheit von 2-Propanol (1 M) in einem 100 mL-Borosilikat-Ansatz mit zwei UVA-LEDs während 7 h zu einem Umsatz von ca. 25% bestrahlt (vgl. S.200 ff.). Mittels analytischer HPLC wurden entstandene Fraktionen beobachtet, welche daraufhin durch präparative Chromatographie separiert wurden. Dabei konnten in einigen Fällen NMR-Spektren erhalten werden, so dass mehrere gesicherte Strukturen und einige Strukturvorschläge der Photoprodukte zusammen mit vermuteten Bildungswegen abgeleitet wurden (Schema 20). Die gesicherten Verbindungen konnten dabei durch die spektroskopischen Informationen eindeutig aufgeklärt werden. Die möglichen Strukturen werden auf der Basis folgender Informationen vermutet: Erhaltene Spektren, Vergleiche mit spektroskopischen Daten ähnlicher Verbindungen, Datenbankvergleiche, Simulationen des Energiegehalts und des Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten, Einbezug der Elutionsreihenfolge und Plausibilitätsbetrachtungen von denkbaren Bildungswegen (vgl. die jeweils angegebene Stelle im experimentellen Teil).

Die meisten vermuteten Komponenten sind vermutlich Folgeprodukte klassischer Photoreduktion via HAT (vgl. die Diskussion auf S.106 ff.). Die Gesamtheit der vorgeschlagenen Produkte ist kongruent zu den literaturbekannten Reaktionsweisen (vgl. den theoretischen Teil und die dortigen Referenzen):

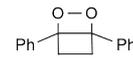
- Photoreduktion via H-Atom-Abstraktion von 2-Propanol als Donator, wobei Ketylradikale entstehen (Fraktionen F3d, F5, F6a, F7, F8, F10, F11, F12).
- Rekombination der Ketylradikale zu Pinakolen (Fraktionen F6a, F7, F8, F10, F11, F12).
- LAT-Spezies-Bildung nach Ketylradikal-Rekombination am Phenylring (Fraktionen F3d und F5).
- $\beta$ -Spaltung von 1,2-Dibenzoylathan zu zwei Phenacylradikalen (PAR), gefolgt von H-Atom-Akzeptierung, so dass keine erneute Rekombination zum 1,2-Dibenzoylathan auftritt, sondern Acetophenon gebildet wird<sup>[113,117,160]</sup> (Fraktion F8).
- Intramolekulare [2+2]-Cycloaddition zweier Keto-Gruppen (laut Suzuki *et al.* 1982 erstmals beschrieben in einem intermolekularen Fall<sup>[232]</sup> bzw. als Umkehrung des thermischen Zerfalls von 1,2-Dioxetanen<sup>[232]</sup>) bzw. „Heteroatom-Paternó-Büchi-Reaktion“ (Fraktion F3c). Die intramolekulare, photochemische [2+2]-Cycloaddition der beiden Ketogruppen des Acetylaceton-Grundfragments (bzw. hier von 1,2-Dibenzoylathan) ist eine in der SciFinder-Datenbank<sup>[28]</sup> nicht beschriebene<sup>30</sup> photochemische Umsetzung. Ein sterisch stabilisiertes Analogon ist als thermisch darstellbar und isolierbar beschrieben<sup>[233]</sup>.

<sup>30</sup> Anmerkung: Suche mittels der „reaction structure“-Funktion (Stand 17.02.2020).

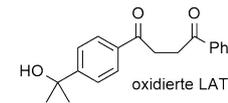
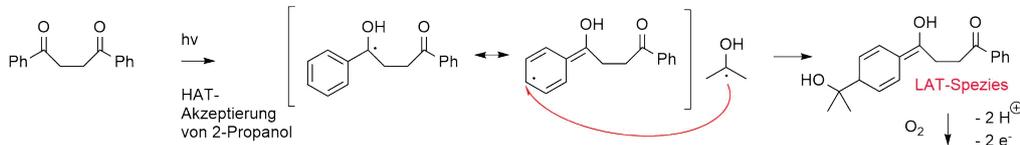
- $\alpha$ -Spaltung (Fraktion F5). Möglicherweise ist eine Fragmentierung aufgetreten. Dies ist unerwartet, da sie vermutlich über sehr instabile Radikale verläuft.

**Komp. in F3c**

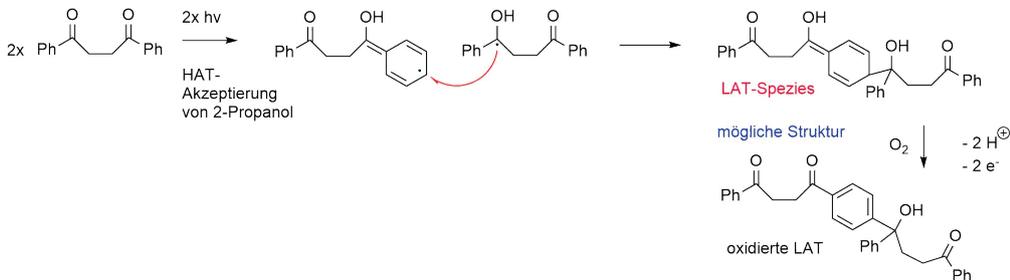
Bisher nicht literaturbekannt:  
1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan



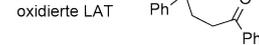
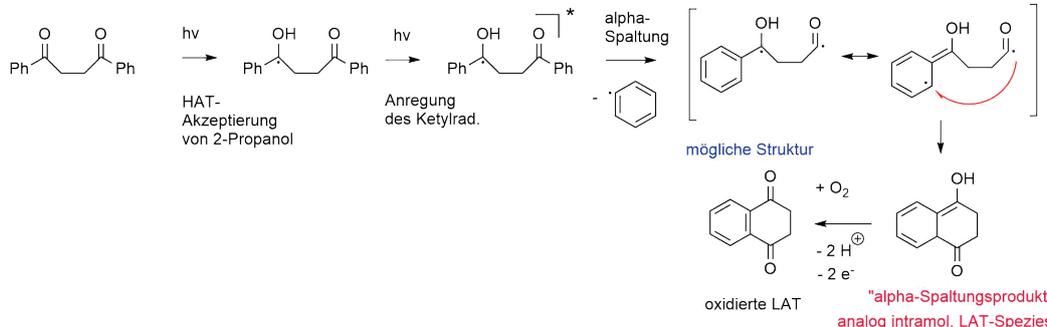
Intramolekulares  
Het-[2+2]-Cycloaddukt  
(analog Paternó-Büchi-Produkt)

**Komp. in F3d**

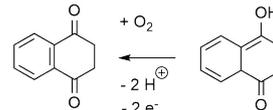
Bisher nicht literaturbekannt:  
*para*-(2-Propanol-2-yl)-  
1,2-dibenzoyl ethan

**Komp. 1 in F5**

mögliche Struktur

**Komp. 2 in F5**

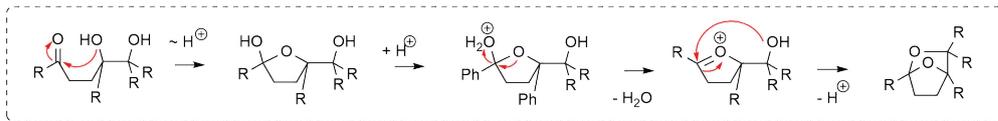
mögliche Struktur



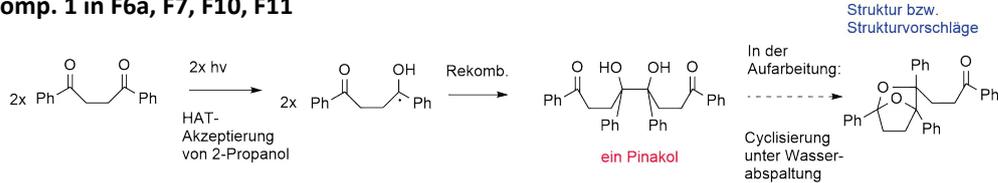
oxidierte LAT

"alpha-Spaltungsprodukt"  
analog intramol. LAT-Spezies

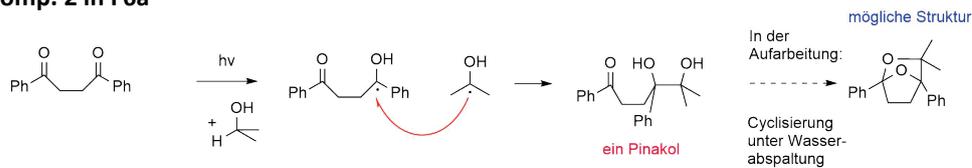
Für die folgenden gezeigten Bildungswege gültig: Cyclisierung unter Wasserabspaltung



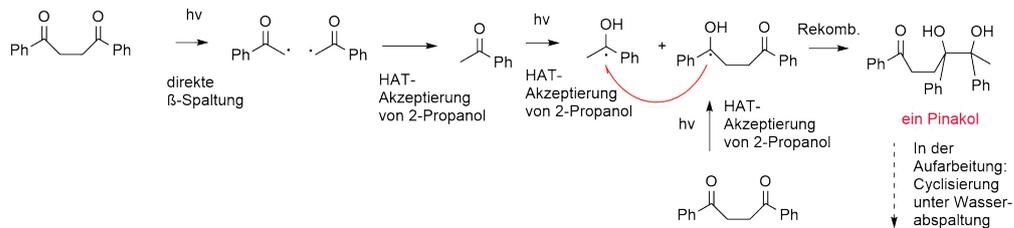
Komp. 1 in F6a, F7, F10, F11



Komp. 2 in F6a

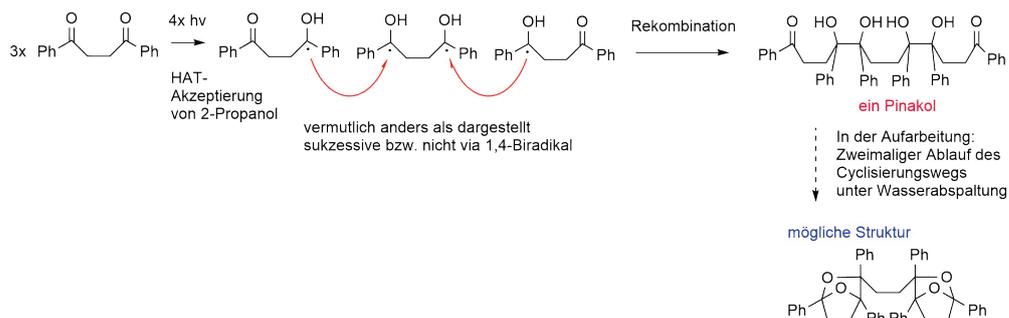


Komp. in F8



Bisher nicht literaturbekannt:  
3-Methyl-1,3,4-triphenyl-  
2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan

Komp. in F12



Schema 20 (zweiseitig): Aufgeklärte oder mögliche Strukturen bzw. vermutete Vorläuferverbindungen der Umsetzung von 1,2-Dibenzoylathan unter photoreduktiven Bedingungen.

Es sind die untersuchten Fraktionen F3c, F3d, F5, F6a, F7, F8, F10, F11 und F12 thematisiert (Erläuterungen, Referenzen und Verweise im Fließtext). Rot ist jeweils die Speziesklasse zur Einteilung in literaturbekannte Photoreaktionsweisen gekennzeichnet.

Die Verbindung aus Fraktion F8 entspricht Verbindung P10 des Butyrophenon-Systems. Sie konnte hier in zur Charakterisierung geeigneten Mengen dargestellt und isoliert werden, wodurch auch die sichere Zuordnung der Struktur beim Butyrophenon-Themenkreis gelang (vgl. S.195).

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass 1,2-Dibenzoylathan photochemisch umgesetzt wird unter photoreduktiven Bedingungen durch die 2-Propanol-Anwesenheit.

### 3.6.3 Bestrahlung von 1,2-Dibenzoyloethan in Anwesenheit von Vinylacetat

Es wurde vermutet, dass sich 1,2-Dibenzoyloethan möglicherweise bei Bestrahlung ohne Reaktionspartner auch deshalb „inert“ verhält, da zunächst eine, zu zwei Phenacylradikalen (PAR) führende direkte  $\beta$ -Spaltung auftreten könnte<sup>[113,117,160]</sup>. Danach könnten beide PAR rasch (vermutlich als *in-cage*-Reaktion)<sup>[16,112–116]</sup> wieder rekombinieren und somit desaktivieren, ohne netto zu einem Umsatz zu führen. Das Abfangen zumindest eines PAR-Äquivalents, nach  $\beta$ -Abspaltung eines Xanthogensäure-Radikals als Abgangsgruppe durch Addition beider resultierender Radikalspezies an die Doppelbindung von Vinylacetat, ist in der Literatur beschrieben<sup>[113]</sup>. Deshalb wurde versucht, die vermuteten zwei PAR-Äquivalente ebenfalls mittels Vinylacetat abzufangen.

Der dazu genutzte 100 mL-Borosilikat-Ansatz (1,2-Dibenzoyloethan 0,01 M und Vinylacetat 0,022 M) wurde zu ca. 30% 1,2-Dibenzoyloethan-Umsatz, zunächst für 7,5 h mit zwei UVA-Röhrenlampen, gefolgt von 90 min mit zwei UVA-LED-Lampen, bestrahlt (vgl. S.213 ff.). Die Auftrennung mittels Flash-Chromatographie lieferte eine reine Fraktion (F2a), die als (1*R*,3*R*,6*S*)- bzw. (1*S*,3*S*,6*R*)-1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetat identifiziert wurde, die nicht in der SciFinder-Datenbank<sup>[28]</sup> beschrieben ist.

Die analoge Bildung aus *para*- oder *ortho*-Methoxy-Acetophenon ist literaturbekannt<sup>[26,27]</sup> (und dortige Referenzen). Auf 1,2-Dibenzoyloethan übertragen erfolgt die Bildung nach photochemischer Anregung der Phenylcarbonylgruppe und ISC durch eine *ortho*-[2+2]-Cycloaddition, gefolgt von zweifacher Umlagerung des gebildeten Intermediats zum gefundenen Produkt. Vermutlich wird die Cyclooctatrien-Zwischenstufe thermisch gebildet, und isomerisiert nach erneuter photochemischer Anregung zum Produkt<sup>[26,27]</sup>.

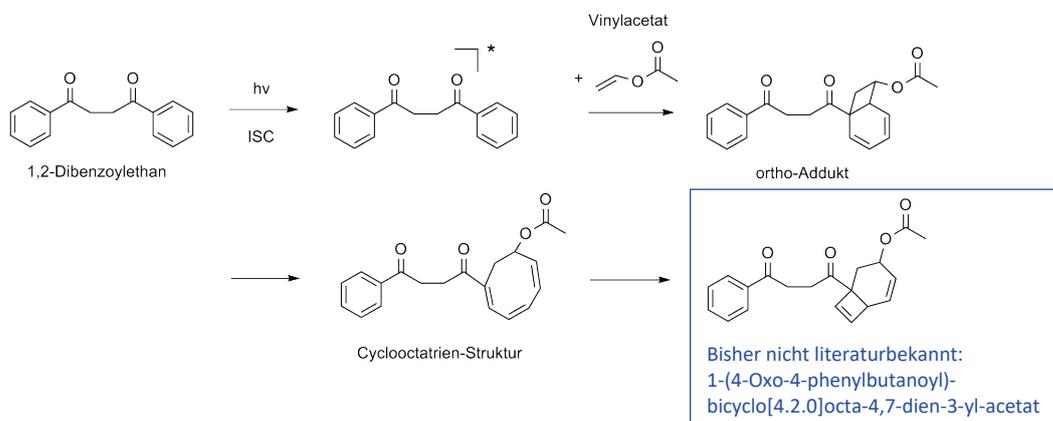


Abbildung 29: Literaturanaloger Bildungsweg von 1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)-bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetat.<sup>[26,27]</sup>

Dies relativiert die Hypothese der Abfangbarkeit der aus 1,2-Dibenzoyloethan via  $\beta$ -Spaltung gebildeten Phenacylradikale durch Vinylacetat. Weiteren erhaltenen Nebenproduktfraktionen wurde nicht weiter nachgegangen, da sie entweder als Gemische oder in geringen Mengen erhalten wurden. Möglicherweise befindet sich das gesuchte PAR-Abfangprodukt darunter, oder es findet keine direkte  $\beta$ -Spaltung des 1,2-Dibenzoyloethans in nennenswerter Häufigkeit statt.

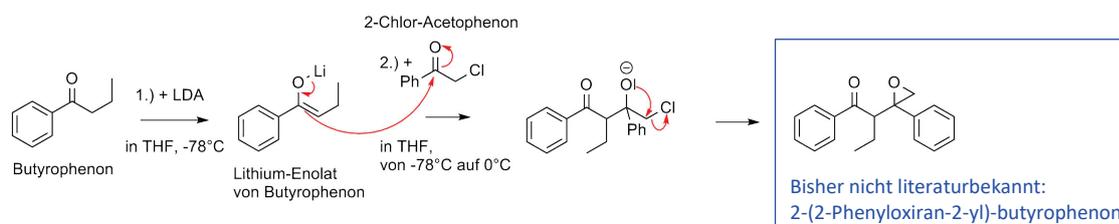
---

Fazit der Experimente zur Photoreaktivität von 1,2-Dibenzoylathan:

- Die Bestrahlung von 1,2-Dibenzoylathan ohne Reaktionspartner in ACN ergibt näherungsweise keinen Umsatz, auch kein Phenacylacetonitril.
- Die Bestrahlung von 1,2-Dibenzoylathan in ACN in Gegenwart von 2-Propanol als HAT-Donator (photoreduktive Bedingungen) ergab mehrere aufgeklärte oder vermutete Photoprodukte bzw. Strukturhypothesen, die vor dem Hintergrund der literaturbekannten Reaktionsmöglichkeiten (vgl. theoretischer Teil) plausibel sind.
- Die Bestrahlung von 1,2-Dibenzoylathan in Gegenwart von Vinylacetat in ACN führt zu einer Photoreaktion, wobei beide Reaktionspartner durch eine *ortho*-[2+2]-Cycloaddition am Phenylring kuppeln.<sup>[26,27]</sup>

### 3.7 Synthese und Photoumsetzung von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon

Bei Versuchen der Synthese des 1,2-Dibenzoylbutans konnte ein Produkt (Stereoisomerengemisch) dargestellt und isoliert werden, das sich nach Charakterisierung (NMR, MS, IR) als 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon herausstellte (Schema 21, vgl. S.228 im experimentellen Teil).



Schema 21: Syntheseroute der Darstellung von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon durch Umsetzung des Lithium-Enolats von Butyrophenon mit 2-Chlor-Acetophenon.

Es wurde versucht, die Photochemie der isolierten Stereoisomeren-Mischung zu verstehen. Da nur eine geringe Menge (12 mg) isoliert werden konnte, wurde nur diese mittels zweier UVA-Röhrenlampen in Acetonitril gelöst bestrahlt. Durch Nutzung des vom Butyrophenon-Themenkreis zur Verfügung stehenden analytischen HPLC-Trennsystems (vgl. S.176) wurden vier Photoprodukt-Fractionen beobachtet, die in einem charakteristischen Muster eluierten (Abbildung 30). Durch *scale-up* der Trennmethode in den präparativen Chromatographie-Maßstab konnten alle vier Fraktionen basisliniengetreunt erhalten werden. Es wurden jeweils die Fraktionen mehrerer Trennläufe vereinigt. Laut MS-APCI erscheinen jedoch alle vier vermeintlich separierten Fraktionen als Gemische mit wechselseitigen Anteilen der Ko-Eluenten. Dabei wurden v.a. drei Massensignale beobachtet: 267,14+ au, 249,13+ au und 237,08+ au. Da sich die Ionisierbarkeit der Komponenten jedoch deutlich unterscheiden kann, werden die folgenden Schlussfolgerungen primär aus Sicht der NMR-Daten gezogen. Die Hauptkomponenten in den Fraktionen Ep5 und Ep6 entsprechen den Edukt-Stereoisomeren. Die Retentionszeiten und die NMR-Spektren sind (abgesehen von Kleinstsignalen von Verunreinigungen) mit jenen der unbestrahlten Edukt-Komponenten identisch. In Fraktion Ep4 war zu wenig Substanz enthalten, um auswertbare NMR-Spektren zu messen.

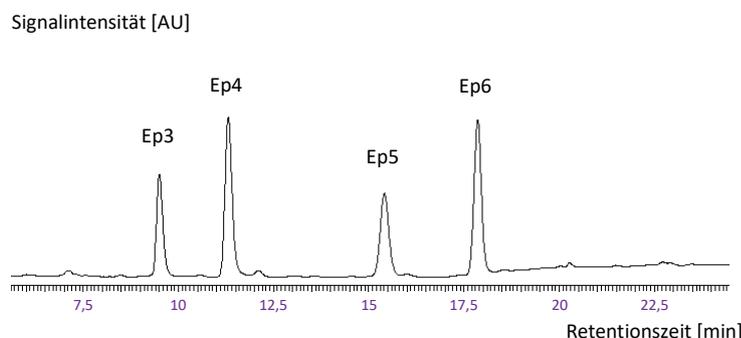
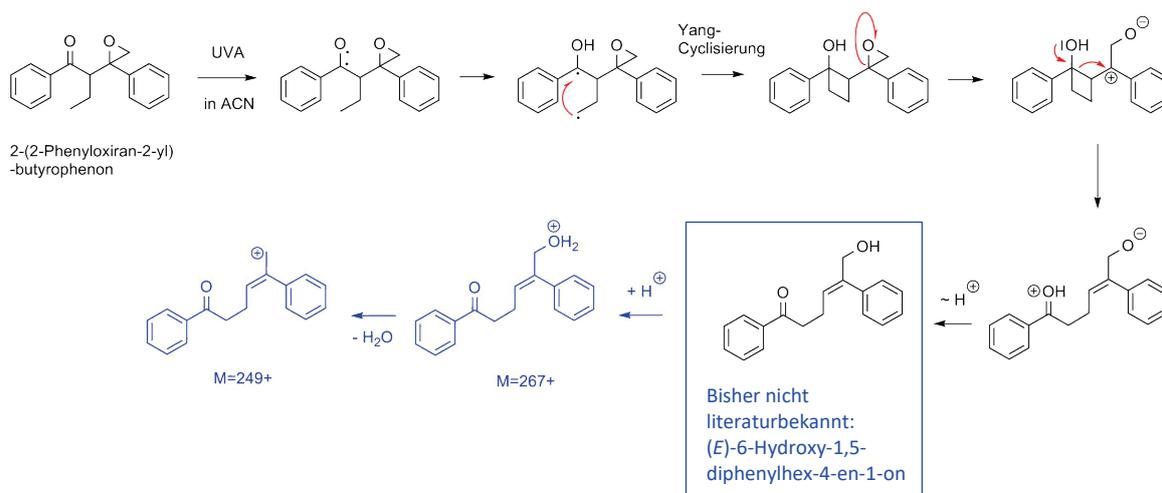


Abbildung 30: Das charakteristische Chromatogramm der Komponentenmischung der bestrahlten 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon-Probe.

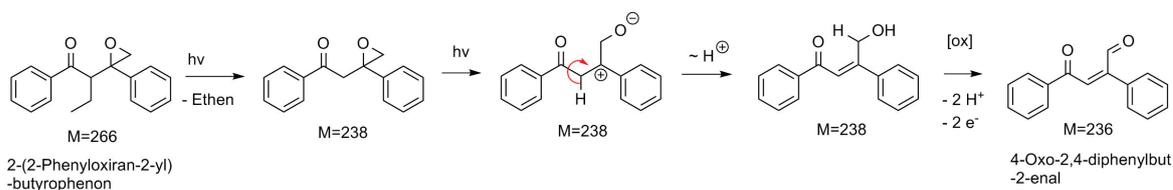
Fraktion Ep3: Die Hauptkomponente in Fraktion Ep3 konnte als (*E*)-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on identifiziert werden (NMR, MS, IR, Schema 22, vgl. S.218 im experimentellen Teil).

Durch Bestrahlung von 2-(2-Phenylloxiran-2-yl)-butyrophenon könnte eine Yang-Cyclisierung ablaufen. Das entstehende, zwei gespannte Ringe (3er- und 4er-Ring) enthaltende Molekül könnte thermisch unter Ringöffnung isomerisieren. Plausiblerweise könnte die Epoxy-Funktion zuerst öffnen, da dadurch eine energetisch weniger instabile Zwischenstufe gebildet würde, die ein Oxyanion und ein benzylicches Kation enthält. Durch den Nachbargruppeneffekt der Hydroxyfunktion könnte der viergliedrige Ring anschließend öffnen, und die Olefin-Funktionalität durch Schließen der Elektronenlücke des benzylicchen Kations und durch Transfer eines Protons ausbilden.



Schema 22: Denkbarer Bildungsweg von (*E*)-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on und Fragmentierung während der Massenspektrometrie. Die Fragmentierung während der MS-Messung ist blau gezeigt,  $M+H^+-H_2O$  (theoret.) = 249,12794; gefunden 249,13 (Erläuterungen im Fließtext).

Alternativ und weniger plausibel wäre zunächst die Öffnung des Vierer-Rings denkbar, wodurch ein energetisch sehr hoch liegendes Carbanion entstünde ( $pK_aH$  ca. 50<sup>[234]</sup>), das anschließend die Öffnung der Epoxy-Funktion bewirken würde (nicht gezeigt). Weitere spekulative Möglichkeiten erscheinen ebenfalls wenig plausibel (nicht gezeigt). Die Informationen der Minderkomponenten sind zu vage, um begründbare Strukturvorschläge abzuleiten; das NOESY- bzw. COSY-Spektrum zeigt miteinander korrelierende Methylen-C=O, Methylen, Olefin, Aldehyd- und *ortho*-Phenylsignale. Möglicherweise liegen auch die zu den gefundenen Massen passenden Verbindungen (*Z*)-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on ( $M+H^+ = 267,13850$ ; gefunden 267,14) und 4-Oxo-2,4-diphenylbut-2-enal ( $M+H^+ = 237,09155$ , gefunden 237,08) in verschiedenen Anteilen in den vier Fraktionen Ep3, Ep4, Ep5 und Ep6 vor. 4-Oxo-2,4-diphenylbut-2-enal könnte durch Ethen-Abspaltung (Norrish-Typ-II-Reaktion), gefolgt von der Ausbildung einer C=C-Doppelbindung nach Ringöffnung, und danach erfolgreicher Oxidation gebildet worden sein (Schema 23).



Schema 23: Denkbarer Bildungsweg von 4-Oxo-2,4-diphenylbut-2-enal. (Erläuterungen im Fließtext.)

## 4 Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengeführt und diskutiert. Dazu wird sich auf die im theoretischen Teil geschilderten bzw. abgeleiteten möglichen Reaktionsschritte des Butyrophenon-Systems inkl. der dort genannten Referenzen bezogen: Radikalische Schritte (S.24 ff.), PET-Schritte (S.36 ff.), LAT-Schritte (S.33 ff.) und katalytische Schritte (S.30 ff.).

### 4.1 Bildungsmechanismus der Photoredox-Kupplungsprodukte

#### 4.1.1 Ableitung des mechanistischen Bildungswegs aus den Ergebnissen

Pinakolbildung: Die Bildung oxidierter Spezies sollte auch zur Bildung reduzierter Spezies in entsprechenden Mengenverhältnissen führen. Dies wurde experimentell bestätigt: Eine hohe Pinakolbildung korreliert mit einer hohen 1,2-Dibenzoylathan-Bildung (vgl. Clusteranalyse S.62), und gravimetrisch wurden die beiden Produktklassen in derselben Mengen-Größenordnung gefunden (vgl. S.49). Der plausible und literaturbeschriebene allgemeine Bildungsweg<sup>[16,23]</sup> ist dabei die Rekombination zweier Ketylradikale (Weg 19). Die denkbaren Ketylradikal-Bildungswege im Butyrophenon-System sind wiederum der HAT von einem HAT-Donator zum Sauerstoff-Atom der 1,2-Biradikale (Weg 5) bzw. die sequentielle PET-Entsprechung (Weg P1), oder der „Umweg“ zunächst über einen intramolekularen, zum 1,4-Biradikal führenden HAT, gefolgt von der Akzeptierung eines H-Atoms durch das endständige Alkylradikal des 1,4-Biradikals (Weg 12). Keine der geschilderten Möglichkeiten kann sicher ausgeschlossen werden. In den Einbauexperimenten (vgl. S.90) wurde hinsichtlich der Pinakolbildung ein in etwa statistischer Einbau der markierten Spezies gefunden, ohne Präferenz für endo- oder exogene Grundkörper. Dies ist konsistent zu den genannten Pinakol-Bildungsmöglichkeiten.

1,2-Dibenzoylathan-Bildung: Der 1,2-Dibenzoylathan-Grundkörper kann *a priori* betrachtet durch verschiedene Kupplungsmöglichkeiten zweier Grundkörper (Wege 16, 18, P3, P4, L2, L4) gebildet werden, wenn zuvor die  $\alpha$ -C-H-Valenzen „geöffnet“ werden (Wege 3, 6, 7, 11, P2, L1, L3).

Der sehr geringe Einbau (vgl. S.90) exogener Spezies in gebildetes 1,2-Dibenzoylathan bedeutet, dass *de facto* nur ehemals als Butyrophenon im System anwesende Grundkörper eingebaut werden, und dass das „Öffnen“ der  $\alpha$ -C-H-Bindung via HAT hauptsächlich nicht durch einen direkten Angriff an der  $\alpha$ -C-H-Bindung ablaufen kann (Weg 6). Sonst würden auch exogene Spezies, die nicht enolisiert vorliegen (vgl. unten)<sup>[16]</sup>, eingebaut wie im Fall des Acetophenon-Systems. Auch die Generierung einer Enolform aus einer Ketylradikal-Zwischenstufe (Weg 11) scheidet damit aus. Untermauert wird diese Interpretation aus weiteren Blickwinkeln:

Dass kaum oder keine ethyl-substituierten Analoga des 1,2-Dibenzoylathans im Butyrophenon-System entstehen (vgl. S.84), spricht deshalb ebenso gegen eine nennenswerte  $\alpha$ -C-H-Abstraktion (Weg 6) und gegen eine Enolbildung aus Ketylradikalen (Weg 11). Vor dem Hintergrund der Einbau-Experimente scheinen ethyl-substituierte Analoga nur in sehr geringen Mengen zu entstehen, da keine bzw. kaum exogene Keto-Formen eingebaut werden. Da hinzukommend 1,2-Dibenzoylathan bei Bestrahlung der ethyl-substituierten Analoga anteilig am Umsatz nur in geringen Mengen gebildet wird (vgl. S.84), scheidet dieser Bildungsweg (Weg 21) als hauptsächlicher Weg aus.

Das „reine“ Acetophenon-System zeigt im Gegensatz dazu in beiden Fällen eine in etwa der Statistik entsprechende Verteilung unter Einbau der markierten Spezies ohne Präferenz. Im Acetophenon-System wird ungefähr um den Faktor 10 weniger 1,2-Dibenzoylathan gebildet als im Butyrophenon-System (vgl. S.73). Der Mechanismus der 1,2-Dibenzoylathan-Bildung muss im Acetophenon-System also auf einem anderen Weg ablaufen als in den Fällen des Butyrophenon-Systems. Diese Reaktivität wird der Summe aller weiteren Nebenbildungswege zugeschrieben: Darunter fallen die  $\alpha$ -C-H-Abstraktion aus den Keto-Formen (Weg 6, er muss im Acetophenon-System der Auftaktschritt sein<sup>[23,58,121,122,125]</sup>), die Enolisierung von Ketoformen via Ketylradikale (Weg 11) und auch katalytische Einflüsse (Wege K2, K3, K6, vgl. unten). Ein nennenswerter Unterscheid zwischen dem Fall von Aryl-Methyl-Ketonen und dem Fall von Aryl-Ethylketonen (bzw. zwischen Methyl- bzw. Methylengruppen) scheint dabei nicht zu bestehen, was durch die Propiophenon-Experimente überprüft wurde (vgl. S.76). Auch die Abwesenheit einer LAT-Bande im reinen Acetophenon-System (vgl. S.91) ist ein Indiz für die dortige nur untergeordnete Rolle intermolekularer HAT-Prozesse.

Die zwei Alternativen zum „Öffnen“ der  $\alpha$ -C-H-Bindung via HAT sind zunächst entweder der Angriff an  $\alpha$ -C-H-Bindungen in LAT-Formen, die via HAT abstrahierbarer sein könnten, oder das Öffnen der O-H-Bindung von Enolformen via HAT, wodurch ebenfalls PAR entstünden. Sind PAR einmal gebildet, so können sie am zu kuppelnden Grundkörper auch die dortige Valenz insofern „offen vorfinden“, als dass sie an die Doppelbindung von Enol-Formen addieren können (Weg 16). Die Experimente zur fraglichen LAT-Beteiligung lassen keinen Schluss auf einen LAT-Weg zu. Es resultieren nämlich unveränderte 1,2-Dibenzoylathan- und Pinakol-Signale bei Abreicherung von vermuteten LATs durch zwischenzeitliche Sauerstoffexposition (vgl. S.92), weshalb die Wege ebenfalls ausgeschlossen werden (LAT-Wege L1-L4). Der Ausschluss der intermolekularen LAT-Wege beruht darüber hinaus auch auf den Einbauexperimenten. Via intermolekulare LAT-Wege würden exogene Grundkörper eingebaut (Wege L3 und L4). Die intramolekularen LAT-Wege (Wege L1 und L2) stehen hingegen in keinem eindeutigen Widerspruch zu den Einbauexperimenten, und zwar für genau den Fall, dass zwei intramolekulare LATs als HAT-Donator fungieren würden, somit jeweils ihre  $\alpha$ -Valenz geöffnet würde, und beide resultierenden Radikalspezies anschließend dimerisieren würden.

Somit verbleiben die Enolformen, in Übereinstimmung mit Literaturvermutungen und Literaturinformationen<sup>[1,16,97]</sup>, als plausible HAT-Quelle (Weg 7) und PAR-Vorläufer (Wege 7 und P2). Aus zwei Gründen kann jedoch das Auftreten von ethyl-substituierten Enolformen ausgeschlossen werden (Weg 11): Dadurch würden zum einen auch exogene Keton-Moleküle via die PAR-Zwischenstufe eingebaut, und zum anderen sollten nachweisbare Mengen an ethyl-substituierten 1,2-Dibenzoylathanen, ebenfalls gebildet via die ethyl-substituierte PAR-Zwischenstufe, auftreten.

Hinsicht katalytischer Wege wurden, untersucht im Acetophenon-System, Einflüsse einer vermehrten 1,2-Dibenzoylathan-Bildung bewirkt durch Alkohole (ACP-Pinakol, 1-Phenylcyclobutanol, Wege K2 und K3) und durch 1-Tetralon gefunden (vgl. S.95). Der 1-Tetralon-Einfluss kann jedoch nicht durch eine etwaige 1-Naphthol-Bildung (Wege K4 und K5) erklärt werden, was in den Kreuzexperimenten überprüft wurde (vgl. S.95). Der katalytische Einfluss von 1-Tetralon bleibt bisher unverstanden, jener der Alkohole könnte in der Hypothese analog der Postulate von Barosso *et al.* und Becker<sup>[16,161]</sup> begründet sein. Auch ein etwaiger katalytischer Einfluss von Acetophenon-Enol selbst ist im Butyrophenon-System denkbar (Weg K6). Hinsichtlich der experimentell durch den jeweiligen Komponentenzusatz gefundenen Mengen können jedoch alle geschilderten katalytischen Wege nicht für die hauptsächliche 1,2-Dibenzoylathan-Bildung im Butyrophenon-System ursächlich sein. Auch können die katalytischen Wege nicht zur anteilig relevanten Enolisierung exogener Ketoformen

führen, sonst würden diese inkorporiert in gebildetes 1,2-Dibenzoylethan (Einbauexperimente, Ausschluss der Wege K1-K6).

Deshalb verbleibt das via des Norrish-Typ-II-Prozesses gebildete ACP-Enol (Weg 3) als die einzige plausible H-Atom-Quelle bzw. einziger PAR-Vorläufer beim Hauptbildungsweg. Die H-Atom-Donation könnte rein-radikalisch (HAT) ablaufen (Weg 7) oder via der PET-Entsprechung (Weg P2). Die Kupplung der Grundkörper könnte entweder durch Rekombination zweier PAR (Weg 18) bzw. durch die PET-Entsprechung (Weg P4) oder durch PAR-Addition an die Doppelbindung von ACP-Enol (Weg 16) bzw. die PET-„Entsprechung“ (Weg P3) erfolgen. Der mechanistische Photoredox-Zusammenhang zwischen 1,2-Dibenzoylethan- und Pinakolbildung liegt also vor.

Außerdem konnte durch Aufstock-Experimente mit käuflich erworbenen Referenzen kein Hinweis auf eine nennenswerte Bildung von 1-Phenylethanol und 1-Phenylbutanol gefunden werden. Deshalb wird ausgeschlossen, dass die Ketylradikale des Butyrophenon-Systems selbst als HAT-Akzeptoren fungieren (Weg 9) oder anderweitig beteiligt sind (Wege 13 und K1). Auf Basis der nicht gefundenen, zum Aceton-System analogen Produkte werden die folgenden Wege ebenfalls ausgeschlossen als kaum oder nicht auftretend: Oxetanbildung (Weg 15) und Bildung von „gemischten Rekombinationsprodukten“ (Wege 17 und 20). PET-Wege werden bzgl. dieser denkbaren Produkte nicht diskutiert, da sie abseits des Fokus dieser Arbeit liegen. Eine mögliche H-Atom-Akzeptierung durch PAR (Weg 8) führt nicht zu den Redox-Spezies und wird deshalb im Zusammenhang der Acetophenon-Bildung thematisiert (*vide infra*).

Die Bildung von 1-Phenylcyclobutanol (Weg 3) wäre unter der Annahme, dass keine Butyrophenon-Grundkörper pinakolisiert werden, unabhängig vom intermolekularen Photoredox-Geschehen. Es wurden jeweils ähnliche Yang-Produkt-Signalintensitäten in den verschiedenen Experimenten beobachtet. Dies ist konsistent dazu, dass nur relativ wenig Butyrophenon-Pinakol bzw. Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol entsteht (vgl. S.49 und S.54).

Vorgeschlagener Bildungsmechanismus: Das resultierende mechanistische Bild der hauptsächlichen 1,2-Dibenzoylethan- und Pinakolbildung ist in Schema 24 gezeigt und als die plausiblen, im Redox-Zusammenhang stehenden Bildungsprozesse postuliert. Dabei sind etwaige PET-Wege (vgl. genauere Diskussion auf S.112) zusammen mit den radikalischen Entsprechungen genannt.

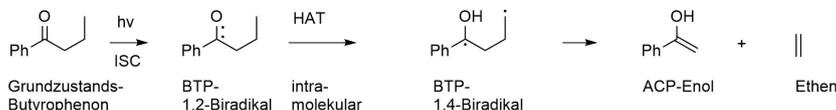
Nach Anregung reagieren BTP-1,2-Biradikale via Norrish-Typ-II-Reaktion zu BTP-1,4-Biradikalen bzw. ACP-Enol (Wege 1 und 3). Durch den Norrish-Typ-II-Prozess *in situ* gebildetes ACP-Enol fungiert als HAT-Quelle gegenüber Keton-1,2-Biradikalen, wodurch ACP-Phenacylradikale und Ketylradikale entstehen (Wege 5, 7, P1, P2). 1,2-Dibenzoylethan wird entweder durch Addition an ACP-Enol (Wege 16 und P3) oder durch Rekombination zweier ACP-PAR (Wege 18 und P4) gebildet. Pinakole entstehen durch Rekombination zweier Ketylradikale (Weg 19).

Die Wege 10 und 14 führen zur Umwandlung einer Ketylradikal-Situation in eine Keto-Funktion und können am 1,2-Dibenzoylethan-Bildungsgeschehen beteiligt sein über die Wege 16 und P3, und werden deshalb in diese subsummiert. Auch die nur „weitervermittelnden“ Wege 2 und 12 werden nicht weiter betrachtet und sind deshalb nicht explizit in Schema 24 enthalten. Es werden auch nur Keton-1,2-Biradikale (als die reaktivsten Radikale) als HAT-Akzeptoren betrachtet. Ebenso könnten weitere radikalische Spezies im HAT-Wechselspiel als Akzeptoren fungieren, was jedoch unter die

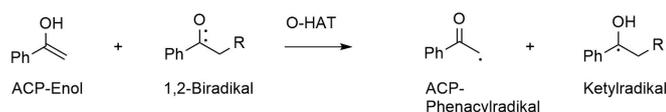
„weitervermittelnden“ Wege fallen würde, oder im Zusammenhang mit den Ketylradikalen ausgeschlossen wurde.

Anregung und Norrish-Typ-II-Prozess:

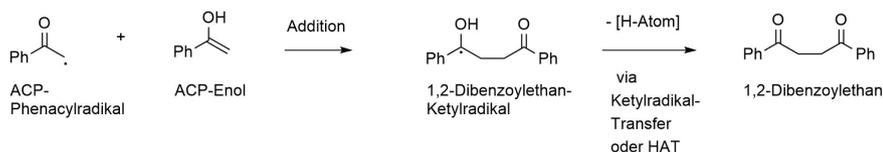
R = Ethyl, H



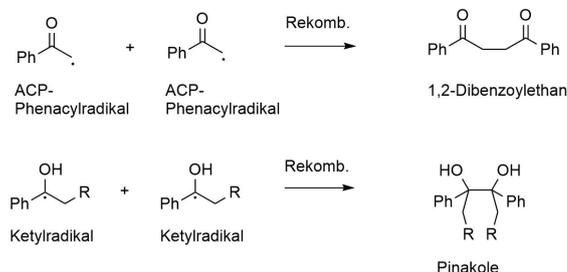
HAT-Schritte (oder sequentielle PET-Entsprechung):



Addition und Ausbildung beider Keto-Gruppen (oder sequentielle PET-Entsprechung):



Rekombinationen (oder sequentielle PET-Entsprechung):



Schema 24: Abgeleitetes und vorgeschlagenes mechanistisches Bild des Hauptwegs der 1,2-Dibenzoylethan- und der Pinakolbildung.

Die sequentiellen PET-Entsprechungen sind nicht gezeigt (Erläuterungen im Fließtext). Farblich markiert sind die zu 1,2-Dibenzoylethan (blau) und zu Pinakolen (braun) führenden Schritte.

Im reinen Acetophenon- bzw. Propiophenon-System (vgl. S.71 ff. und S.75 ff.) wurde ebenfalls eine geringe Bildung von 1,2-Dibenzoylethanen beobachtet. Da in diesen Systemen die  $\alpha$ -C-H-Abstraktion aus Ketoformen durch Keton-1,2-Biradikale (Wege 5 und 6) der entscheidende Auftaktschritt für die radikalischen intermolekularen HAT sein muss<sup>[23,58,121,122,125]</sup>, hängt das Auftreten weiterer radikalischer Spezies und deren Reaktionsschritte von ihr ab bzw. bedarf eine Enol-Bildung zunächst der vorherigen Ketylradikal-Bildung (Wege 7, 11, 14, 16, 18, 19 bzw. P1-P4). Auch die dort denkbaren katalytischen Wege (Wege K1, K2) bedürfen zunächst der Ketylradikal-Bildung, damit OH-Gruppen aufweisende Spezies entstehen. Da keine LAT-Banden beobachtet wurden, scheidet auch die relevanten LAT-Schritte aus (Wege L3, L4). Der Verlauf via PET-Wege wird als sehr unwahrscheinlich erachtet (vgl. S.112 unten). In nicht zum Norrish-Typ-II-Prozess befähigten Systemen kann deshalb die von Tausch und Balzer vermutete  $\alpha$ -C-H-Abstraktion<sup>[17,18]</sup> identifiziert werden als der dortige plausibelste Hauptbildungsweg von 1,2-Dibenzoylethanen (nicht gezeigt).

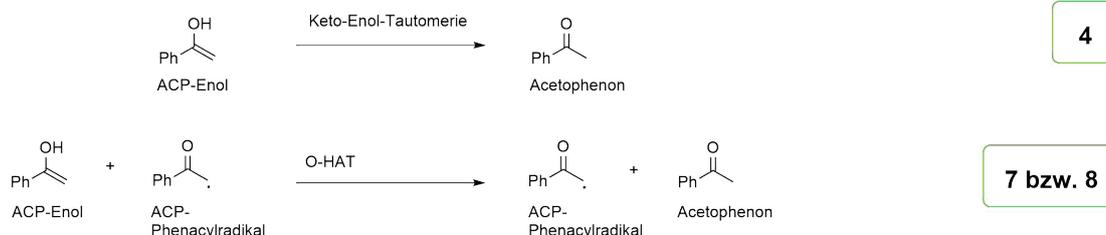
Plausibilitätsbetrachtung anhand Literaturdaten (weitere Informationen im Anhang auf S.247 ff.):

Eine vor dem Literaturhintergrund <sup>[7,8,16,17,19,21,25,53,87,94,97,98,111,113,143,235]</sup> vorgenommene grobe Abschätzung kinetischer Daten zu mehreren Schritten (*vide infra*) ergab keine Widersprüche zum vorgeschlagenen Mechanismus (Geschwindigkeitskonstanten, H-Donator-Qualitäten, Dauer der unkatalysierten thermischen Ketonisierung von Acetophenon-Enol). Dabei wurden Konzentrationen von beteiligten Spezies grob-linear aus den erhaltenen Produktmengen ohne Einbezug von Reaktionsnetzwerken bzw. wechselseitigen Abhängigkeiten abgeschätzt. Geschwindigkeitskonstanten wurden der Literatur entnommen oder in Analogie zu literaturbekannten *rate constants* abschätzungsweise genutzt. Da die Beteiligung von PET-Schritten unwahrscheinlich erscheint (*vide infra*), wurden PET-Schritte nicht miteinbezogen.

- Butyrophenon-1,2-Biradikale unterliegen einer Konkurrenz <sup>[21]</sup> zwischen intramolekularem HAT <sup>[8]</sup> (Weg 3) und intermolekularem O-HAT gegenüber ACP-Enol (Wege 5 bzw. 7). Dafür spricht die Butyrophenon-Pinakolbildung bereits bei geringem Umsatz. Mit Hinblick auf die gefundenen Produktmengen sollte der intramolekulare HAT in etwa eine Größenordnung schneller ablaufen als die intermolekulare O-H-Abstraktion. Die in deutlich höheren Konzentrationen anwesenden Grundzustands-Ketone wurden experimentell als hauptsächliche H-Atom-Quellen (Weg 6) ausgeschlossen (*vide supra*); die O-H-Abstraktion (von ACP-Enol) durch Keton-1,2-Biradikale (Wege 5 bzw. 7) sollte also mindestens eine Größenordnung rascher ablaufen als die  $\alpha$ -C-H-Abstraktion (von Grundzustands-Ketonen) durch Keton-1,2-Biradikale (Wege 5 bzw. 6). Mit fortschreitendem Umsatz werden mehr ACP-1,2-Biradikale gebildet. Da sie nicht via intramolekularen HAT deaktivieren können, liegen sie vermutlich in etwas höherer Konzentration vor als die Butyrophenon-1,2-Biradikale <sup>[8,21,137]</sup>, so dass sie häufiger auf ACP-Enol treffen und als HAT-Akzeptoren fungieren. Dies ist konsistent dazu, dass mehr Acetophenon-Grundkörper enthaltende Pinakole gefunden wurden als Butyrophenon-Grundkörper enthaltende.
- Die Addition von PAR an ACP-Enol (Weg 16) ist vermutlich der hauptsächliche Bildungsweg von 1,2-Dibenzoylathan, da davon auszugehen ist, dass Phenacylradikale rascher auf die auf längeren Zeitskalen existenten ACP-Enol-Intermediate treffen als auf andere PAR (Weg 18). Möglicherweise kommt dieser PAR-Verbrauch der Rekombination zwischen PAR und Ketylradikalen zuvor (Weg 20). (Diese Frage hängt auch davon ab, welche Dauer der thermischen unkatalysierten Tautomerisierung von ACP-Enol unterstellt wird <sup>[7,94]</sup>.)
- Vermutlich konkurriert der Ketylradikal-Transfer zu Grundzustands-Ketonen (Weg 14) mit der Rekombination zweier Ketylradikale (Weg 19) <sup>[8,21,25]</sup>. Auch ist davon auszugehen, dass Energietransfers (Weg 2) auftreten <sup>[8,19,21,87,137]</sup>. Die während der verschiedenen Umsatzgrade auftretenden Pinakolsignale spiegeln auch diese Situationen wider.

Mögliche Implikation für die Acetophenon-Bildung: (Schema 25) Auch das Fungieren von Phenacylradikalen als HAT-Akzeptoren ist denkbar, was einen weiteren Acetophenon-Bildungsweg neben der thermischen Ketonisierung <sup>[7,94]</sup> (Weg 4) bedeuten würde. Dabei erscheint ACP-Enol als HAT-Donator gegenüber den PAR plausibel (Wege 7 bzw. 8).

Denkbare Acetophenon-Bildungswege:



Schema 25: Vor dem Hintergrund der Ergebnisse denkbare Acetophenon-Bildungswege. <sup>[7,94,113]</sup> (Erläuterungen und Diskussion im Fließtext.)

Dafür spricht, dass PAR zur Abstraktion eines Wasserstoffatoms bspw. von 2-Propanol befähigt sind <sup>[113]</sup>, und 2-Propanol vermutlich ein schwächerer HAT-Donator als ACP-Enol ist <sup>[8]</sup> (vgl. auch Abschätzung im Anhang auf S.247 ff.); die Abschätzung ergibt (vgl. S.250), dass die H-Atom-Akzeptierung durch PAR ein in geringem Ausmaß ablaufender Nebenbildungsweg von Acetophenon sein kann. Auch sollte sowohl die H-Atom-Abstraktion als auch die Addition sterisch erreichbar sein. Allerdings könnte, bei Aufeinandertreffen von PAR auf ACP-Enol, eben jene Addition gegenüber einem HAT schlichtweg begünstigt sein bzw. schneller ablaufen <sup>[8,98,113]</sup>. Vergleichsweise scheint beim Aufeinandertreffen von ACP-Enol und Keton-1,2-Biradikalen (als „bessere“ HAT-Akzeptoren) der umgekehrte Fall vorzuliegen, und es tritt experimentell keine Addition auf bzw. wurden keine Oxetane <sup>[23,78]</sup> isoliert.

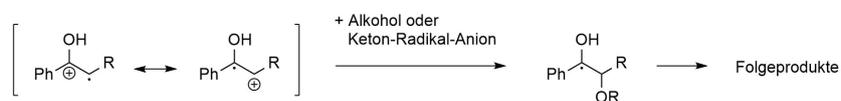
Ketylradikale und Grundzustands-Ketone sind als HAT-Donatoren gegenüber PAR nicht plausibel:

- Ketylradikale liegen vermutlich in deutlich geringerer Konzentration vor als ACP-Enol <sup>[7,8,94,113]</sup>.
- Aufgrund der Einbauexperimente isotoopenmarkierter Spezies werden sowohl Grundzustands-Ketone als auch Ketylradikale (indirekt als Vorstufe von etwaigen Enolen) als HAT-Donatoren gegenüber PAR ausgeschlossen. In beiden Fällen wäre dabei von  $\alpha$ -C-H-Atom-Transfer auszugehen <sup>[23,57-59,111]</sup>, so dass sukzessive ein Einbau exogener Grundkörper (über die PAR-Zwischenstufe) erfolgen würde, was nicht beobachtet wurde. Aus Ketylradikalen würden nämlich vermutlich auch via C-HAT (vgl. Weg 11 und S.12) Enolformen gebildet <sup>[23,57-59]</sup>, die als HAT-Donatoren teilweise zu PAR umgesetzt werden könnten.

### 4.1.2 Wahrscheinlichkeitsbetrachtung zu PET-Wege

Im Folgenden sind die denkbaren PET-Wege (vgl. theoretischer Teil S.36 ff.) diskutiert unter Einbezug experimenteller Ergebnisse, die gegen PET-Wege sprechende Indizien lieferten.

- Experimente in Benzol (vgl. S.68 ff.): Im relativ unpolaren Lösemittel Benzol (trocken) wurde experimentell eine vergleichbare Produktmischung und eine kürzere Umsatzdauer als in Acetonitril beobachtet. PET-Prozesse sollten (gegenüber polaren Medien) in unpolaren Medien langsamer bzw. mit geringeren Quantenausbeuten ablaufen<sup>[88,189]</sup>. Aufgrund der kürzeren Umsatzdauer in Benzol bei ansonsten gleicher Bestrahlung kann nicht von geringeren Quantenausbeuten ausgegangen werden kann.
- Experiment bei Wasseranwesenheit (vgl. S.64 ff.): Es zeigt eine vergleichsweise verminderte Photoredox-Produkt-Bildung bei hoher Wasser-Anwesenheit (1 ACN : 1 H<sub>2</sub>O v/v). Im Gegensatz dazu tritt die photochemische Bildung bspw. eines Radikal-Kations von Phenanthren in 9 ACN : 1 H<sub>2</sub>O (v/v) auf, während sie in trockenen ACN schlechter und in Benzol gar nicht geschieht; dies wird interpretiert als die Notwendigkeit einer gewissen Polarität des Mediums zur Radikal-Kation-Bildung<sup>[236]</sup>. Polare Medien begünstigen PET-Schritte<sup>[8,17,88,93,172,175–179]</sup>. Im Analogieschluss spricht die gefundene verminderte Photoredox-Produktbildung bei hoher Wasser-Anwesenheit gegen PET-Wege.
- Weg P1: Die Keton-Radikal-Anion-Bildung steht in keinem Widerspruch zur Literatur und zu Ergebnissen dieser Arbeit. Weg P1 könnte jedoch nur auftreten, falls ein PET mit ACP-Enol als Donator stattfindet.
- Weg P2: Es besteht hinsichtlich der Beteiligung von ACP-Enol kein Widerspruch zu den Einbauexperimenten (vgl. S.90). Weg P2 könnte durch Aufeinandertreffen entweder eines angeregten Ketons mit einem Grundzustands-Enol oder eines Grundzustands-Ketons mit einem angeregten Enol auftreten. Das stark-elektrophile Enol-Radikal-Kation könnte von einer Alkohol-Spezies oder *in-cage* vom Keton-Radikal-Anion nucleophil unter Ausbildung einer C-O-Bindung in einer Abfangreaktion möglicherweise an der  $\alpha$ -Position der ehemaligen Carbonylgruppe angegriffen werden<sup>[8,88,179,197]</sup> (Schema 26). Es konnten experimentell keine auf solche Prozesse hinweisenden Ether-Produkte gefunden werden.

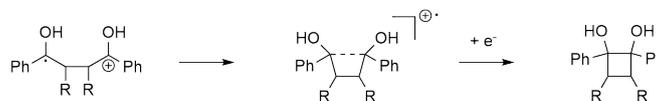


Schema 26: Hypothetische Abfangreaktion eines Enol-Radikal-Kations durch Alkohole oder Keton-Radikal-Anionen.  
[8,88,179,197]

(Erläuterungen im Fließtext.)

- Weg P3: Es besteht hinsichtlich ACP-Enol kein Widerspruch zu den Einbauexperimenten. Die Literatur beschreibt im Zusammenhang von Olefin-Dimerisierungen via PET einen Reaktionspfad (nach Kupplung eines Olefin-Radikal-Kations an ein Grundzustands-Olefin) verlaufend über eine intermediär auftretende 1-Elektron-Bindung; anschließend wird durch erneuten SET eine

vollwertige Bindung ausgebildet, so dass ein Cyclobutan entsteht<sup>[8,237]</sup> (Schema 27). Es wurden im Butyrophenon-System keine Produkte beobachtet, die diesem Reaktionspfad entsprechen.



Schema 27: Hypothetische Cyclobutan-Bildung bei Olefin-Dimerisierung via PET.<sup>[8,237]</sup> (vgl. PET-Weg P3 im theoretischen Teil, Erläuterungen im Fließtext.)

- Weg P4: Er ist plausibel unter der Einschränkung, dass nur endogene PAR und nur endogene ACP-Enol-Radikal-Kationen gebildet werden (vgl. die Einbauexperimente isotopenmarkierter Spezies).
- Die meisten genannten Literaturquellen gehen von radikalischer  $^3\pi\pi^*$ -HAT-Reaktivität der angeregten Keton-Moleküle (Alkoxy-Radikalen ähnelnd) aus (vgl. S.240 ff. im Anhang)<sup>[8,24,98]</sup>. Radikalische Spezies seien jedoch neben Radikal-Kationen schwierig zu generieren<sup>[238]</sup>, was PET-Spezies in Frage stellt. Allgemein wird berichtet, dass elektronenreiche Olefine gegenüber angeregten Ketonen zwar mit *Charge-Transfer*-Anteilen reagieren können, jedoch seien „vollständige PETs“ nur in wenigen Fällen beschrieben<sup>[239]</sup>. Ein mögliches Involviertsein von Enol-Radikal-Kationen in verschiedene Reaktionen wird daher als unwahrscheinlich eingeschätzt.
- Dann ist fraglich, ob überhaupt PET-Prozesse auftreten. Möglich wären dann nur noch sukzessive *in-cage*-PETs gefolgt von Proton-Transfers zum selben Akzeptor-Atom („sequentieller HAT“)<sup>[19,42]</sup> via die aneinander gekoppelten Wege P1 und P2.
- Die rein-radikalischen Bildungswege erscheinen unter Anwendung des als „*Ockham's Razor*“ bekannten Prinzips<sup>[240]</sup> plausibler, da sie weniger komplex sind. Das Prinzip gebietet beim Postulieren von Hypothesen und Theorien insofern „höchstmögliche Sparsamkeit“ als dass eine Theorie nur so kompliziert beschaffen sein sollte, wie dies zu ihrer schlüssigen Erklärung nötig ist, aber bei Vorhandensein einer solchen nicht auf noch kompliziertere Theorien zurückgegriffen werden sollte<sup>[240]</sup>.

Fazit: Mögliche PET-Schritte in Acetonitril können nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden. Sie werden aus den oben diskutierten Gründen als sehr unwahrscheinlich eingestuft, und deshalb bei den vorgeschlagenen Bildungswegen der Photoredox-Produkte vernachlässigt.



#### 4.1.4 Abwesenheit von Oxetanen, Hydrolen und von gemischten Rekombinationsprodukten

Oxetane: Experimentell konnte, anders als im Aceton-System beschrieben<sup>[23,119]</sup> (vgl. S.22 ff.), keine Oxetanbildung gefunden werden. Da gemäß des vorgeschlagenen Mechanismus davon auszugehen ist, dass Keton-1,2-Biradikale und ACP-Enol ausreichend oft aufeinandertreffen und via HAT zu Ketyl- und Phenacylradikalen reagieren, scheint ein HAT im Butyrophenon-System unter den gewählten Reaktionsbedingungen in dieser Konkurrenzsituation<sup>[239]</sup> rascher abzulaufen als eine Paternó-Büchi-Reaktion (niedrigerer Übergangszustand bzw. Angriffsposition sterisch besser erreichbar).

Alkohole/Hydrole/Carbinole: Experimentell wurde auch bei Anwesenheit des guten intermediären O-HAT-Donators ACP-Enol weder 1-Phenylethanol noch 1-Phenylbutanol mittels HPLC-Ausstockmethodik beobachtet. Acetophenon- und Butyrophenon-Ketylradikale scheinen sich analog (vgl. theoretischer Teil S.28 ff. und die dortigen Referenzen) zu Benzophenon-Ketylradikale zu verhalten, da die Rekombination der alleinige Desaktivierungsweg bei ihrem Aufeinandertreffen zu sein scheint, sofern sie nicht selbst angeregt werden<sup>[142]</sup>, vermutlich da sie ähnlich wie Benzophenon-Ketylradikale relativ gut stabilisiert sind durch die Delokalisation der radikalischen Situation in den Phenylring. Der Befund ist kongruent dazu, dass ACP-Ketylradikale unter photoreduktiven Bedingungen eher zu ACP-Pinakol rekombinieren, anstatt als HAT-Akzeptoren zu fungieren<sup>[61]</sup>.

Gemischte Rekombinationsprodukte: Experimentell wurden keine gemischten Rekombinationsprodukte beobachtet. Dies unterstützt und erweitert den Befund von Becker<sup>[16]</sup>, hier gültig für das Butyrophenon-System unter den gewählten Reaktionsbedingungen, und widerlegt einen etwaigen Analogieschluss zum Aceton-System<sup>[23,121,122]</sup> (vgl. den theoretischen Teil). Die gemischten Rekombinationsprodukte hätten via Addition von Ketylradikalen an ACP-Enol (Weg 17), via Rekombination zwischen Ketylradikalen und Phenacylradikalen (Weg 20) oder durch Oxetanbildung (Weg 15) und anschließende Umlagerung<sup>[23,119]</sup> entstehen können: Die Addition von Ketylradikalen an ACP-Enol scheint nicht effizient zu sein bzw. zu unterbleiben; eine Erklärung dafür könnte sein, dass die Ketylradikale besser stabilisiert sind als die PAR (ausgeprägtere Delokalisation des Radikals). Hinsichtlich der Rekombination mit PAR wird Folgendes angenommen: Da zwei Ketylradikale rekombinieren können<sup>[21,53,143]</sup>, erscheint auch eine Rekombination mit den vermutlich reaktiveren PAR plausibel. Dies scheint nicht abzulaufen. Gründe dafür könnten sein, dass entweder ein HAT zwischen Ketylradikalen (als Donator) und PAR begünstigt ist, oder das Aufeinandertreffen von Ketylradikalen und PAR findet zu selten statt, da die Phenacylradikale rascher an das in höherer quasistationärer Konzentration vorliegende ACP-Enol addieren. Da keine Oxetane gefunden wurden, scheidet auch die dritte Möglichkeit aus.

#### 4.1.5 Weitere zum vorgeschlagenen mechanistischen Ablauf kongruente Aspekte

##### Isolierte Komponenten P1, P10 und P11 (S.40 ff.):

2-Phenacylacetonitril (Komp. P1): Die Verbindung bzw. der Acetonitril-Radikal-Precursor ist ein Indiz für das Auftreten auch von  $\alpha$ -C-HATs gegenüber Acetonitril-Lösemittelmolekülen als Donatoren in geringem Ausmaß<sup>[100–103]</sup>, analog zur Schlussfolgerung, dass die Tausch-Balzer'sche Hypothese<sup>[17,18]</sup> einem ablaufenden Minder Mengen-Bildungsweg der Photoredox-Spezies entspricht. Der Bildungsweg ist auf Seite 45 diskutiert. Die postulierten 1,2-DBZE-ACP-Pinakol-Komponenten (Komp. P10 und P11) entstehen durch Rekombination von Ketylradikalen. Ihr Auftreten in untergeordnetem Maße ist folgerichtig, da gebildetes 1,2-Dibenzoylethan ebenfalls photopinakolisiert werden kann, solange ACP-Enol als HAT-Quelle vorliegt. Der Bildungsweg ist auf Seite 47 diskutiert. Die isolierten Komponenten P1, P10 und P11 sind also im Einklang mit dem vorgeschlagenen mechanistischen Bild und daher ein Indiz für dessen Richtigkeit.

##### Der zeitliche Verlauf der Komponentensignale (S.51 ff. und S.54 ff.):

Er untermauert und bestätigt das vorgeschlagene mechanistische Bild: Nur während der Zeit der Nachgenerierung des HAT-Donators ACP-Enol findet das hauptsächliche intermolekulare Geschehen statt; nach vollständigem Butyrophenon-Umsatz fällt diese HAT-Quelle und der Hauptbildungsweg weg, und es treten nur noch die 1,2-Dibenzoylethan-Minder Mengen-Bildungsprozesse auf. Sie laufen vermutlich schon überlagernd mit dem Hauptbildungsweg während des Umsatzes ab. In Abhängigkeit des Umsatzes sind mehr Butyrophenon- oder Acetophenon-Ketoformen vorhanden, die pinakolisiert werden. Daher resultiert der zeitliche Versatz der Bildung der verschiedenen Pinakole, und es ist davon auszugehen, dass auch Ketylradikal-Transfers auf Grundzustands-Ketone ablaufen (vgl. Abschätzung und Referenzen auf S.247 ff.). Es wird einerseits in etwa genauso viel ACP-Pinakol wie andererseits ACP-BTP-Pinakol und BTP-Pinakol in Summe gebildet. Die 1,2-Dibenzoylethan-Bildung erscheint hinsichtlich ihres „linearen Anstiegs“ etwas verzögert: Sollte dies nicht Messungenauigkeiten geschuldet sein, so ist der Grund vermutlich, dass angeregte BTP-1,2-Biradikale den Norrish-Typ-II-Prozess als Desaktivierungspfad beschreiten können, was auf ACP-1,2-Biradikale nicht zutrifft, so dass letztere häufiger als intermolekulare H-Akzeptoren fungieren können, aber bei geringem Umsatz noch kaum zur Verfügung stehen. Dass schon in der Anfangsphase des Umsatzes ausschließlich angeregtes Acetophenon als intermolekularer HAT-Abstraktor fungiert (und die BTP-Ketylradikale ausschließlich durch Ketylradikal-Transfers bedingt auftreten würden), ist vor dem Hintergrund des frühen Auftretens der Photoredox-Produkte nicht plausibel.

Vermutlich finden während des fortschreitenden Umsatzes auch Energietransfers (in ACN bis zu diffusionskontrolliert mit ca.  $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )<sup>[8,19,21,87]</sup> zwischen angeregten Acetophenon-Molekülen und Grundzustands-Butyrophenon statt, was zum Nachgenerieren der HAT-Quelle ACP-Enol über den gesamten Umsatzbereich beiträgt, und sowohl 1,2-Dibenzoylethan als auch die Summe der Pinakolsignale steigen in etwa linear an. Der Butyrophenon-Verbrauch erscheint laut HPLC-Signale „spiegelbildlich“ zur Photoredox-Produktbildung (vgl. S.56). Zu beachten ist dabei das nichtlineare Konzentrations-Signal-Verhalten der Acetophenon- und Butyrophenon-Signale, so dass vermutlich nur näherungsweise ein linearer Verlauf des Butyrophenon-Verbrauchs vorliegt und auch das Abflachen des Acetophenon-Signalverlaufs etwas stärker erscheint als es dem realen Konzentrationsverlauf entspricht (vgl. S.51 ff.).

Es wird von Folgendem ausgegangen:

- Die Photonen gelangen (immer gleichbleibend pro Zeiteinheit) „in großem Überschuss“ in das System. Im Anfangsbereich werden v.a. Butyrophenon-Moleküle angeregt. Es läuft meist der Norrish-Typ-II-Prozess ab. Deshalb resultiert eine hohe ACP-Enol-Konzentration. ACP-Enol wird aber anteilig nur relativ selten von angeregten Ketonen intermolekular angegriffen, da die meisten angeregten Ketone via Norrish-Typ-II-Prozess desaktivieren.
- Bei fortgeschrittenem Umsatz werden v.a. Acetophenon-Moleküle angeregt: Verbleibendes Butyrophenon wird zwar noch immer direkt oder sensibilisiert angeregt und generiert ACP-Enol nach, aber nun weniger pro Zeiteinheit. Jedoch wird ACP-Enol nun anteilig häufiger angegriffen, da den meisten angeregten Ketonen der intramolekulare Desaktivierungskanal fehlt.
- Der resultierende näherungsweise lineare Anstieg der Photoredox-Produkte ergibt sich also möglicherweise zufällig aus dem Wechselspiel beider gegenläufiger Effekte: Abnahme der „quasistationären“ HAT-Quellen-Konzentration *versus* Zunahme der Konzentration an angeregten Acetophenon-Molekülen.

Keine zeitlich deutlich verzögerte Bildung von 1,2-Dibenzoylathan (vgl. S.57):

Die Dauer der unkatalysierten thermischen Tautomerisierung der postulierten HAT-Quelle ACP-Enol als notwendige Vorläufer-Spezies ist beschrieben als zum einen während mehrerer Sekunden<sup>[94]</sup> bzw. zum anderen während mehrerer Minuten<sup>[7]</sup> ablaufend. Dieser zeitliche Größenordnungsbereich spannt die Zeitskala von mindestens einigen Sekunden zur Ausbildung einer die HAT-Donation bewirkenden ACP-Enol-Konzentration auf. Die grobe Abschätzung (vgl. S.247 ff.) ergibt einen ACP-Enol-Konzentrationsbereich von 0,01 mM - 2 mM. Vermutlich läuft die thermische Ketonisierung auf der Minutenskala ab, da die einsetzende 1,2-Dibenzoylathan-Bildung bereits nach einer Bestrahlung für nur ca. 30-60 Sekunden nachgewiesen wurde. Es ist von keiner längeren nötigen Anreicherung einer *Precursor*-Spezies auszugehen.

Bestrahlungsintensitäten (vgl. S.65):

Die in dieser Arbeit verwendeten Bestrahlungsstärken werden zur Untersuchung eines etwaigen Einflusses eines Intensitätseffekts qualitativ eingeteilt in drei Kategorien (vgl. S.65):

- „geringe“ Intensität (Der Umsatz dauert am längsten.)
- „typische“ Intensität („Normalfall“ im Rahmen dieser Arbeit), d.h. relativ hohe Intensität
- „sehr-hohe“ Intensität (Der Umsatz erfolgt am schnellsten.)

Experimentell wurde beobachtet, dass im Vergleich zum Normalfall sowohl bei „geringer“ Strahlungsintensität als auch bei „sehr-hoher“ Strahlungsintensität eine jeweils geringere 1,2-Dibenzoylathan-Bildung auftritt. Interpretation: Vor dem Hintergrund der vorgeschlagenen mechanistischen Schritte (Schema 24, S.109) könnte folgende Situation vorliegen:

- Bei geringen Strahlungsintensitäten resultieren auch geringere Konzentrationen an ACP-Enol und Keton-1,2-Biradikalen, so dass die Spezies seltener aufeinandertreffen und das intermolekulare Geschehen weniger auftritt.
- Bei sehr-hohen Strahlungsintensitäten (UVA) sind zwar die höchsten Konzentrationen und das häufigste Aufeinandertreffen der Reaktionspartner zu erwarten, aber es wird am wenigsten 1,2-Dibenzoylathan gebildet. Es scheint im intermolekularen Wechselspiel der Konzentrationen

bzw. HATs insgesamt über die gesamte Umsatzdauer häufiger zu Reaktionen zu kommen, wenn „der Effekt der langen Existenz von ACP-Enol“ ausgenutzt werden kann: Relativ zu den kurzlebigen radikalischen Intermediaten hat ACP-Enol eine sehr lange Lebenszeit. Die Anreicherung der HAT-Quelle führt zu einem häufigeren Aufeinandertreffen von ACP-Enol und Keton-1,2-Biradikalen. Indem ACP-Enol über eine längere Zeit nachgeneriert wird, liegt es dauernd in verhältnismäßig hoher Konzentration vor (approx. gleichverteilt durch das Rühren des Ansatzes), da es nur langsam ketonisiert. Werden in einem Volumenelement nun 1,2-Keton-Biradikale für jeweils kurze Zeit induziert, ist deren Treffen auf ACP-Enol relativ wahrscheinlich. Bei raschem Umsatz wirkt sich dies nur während eines vergleichsweise kurzen Umsatz-Zeitabschnitts aus, auch wenn während dieser Zeit beide Reaktionspartner in höheren Konzentrationen vorliegen. Die experimentellen Befunde sprechen dafür, dass sich die Reaktionspartner insgesamt öfter begegnen, wenn dieser „Effekt der langen Existenz von ACP-Enol“ über längere Zeit wirken kann.

Weitere Erklärungsansätze sind ebenfalls denkbar:

- Bei „sehr-hoher“ Intensität wird ACP-Enol möglicherweise häufiger (sensibilisiert) angeregt und ketonisiert daraufhin rascher ( $E_T(\text{Styrol})=258 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $E_T(\text{ACP})=310 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[21,137]</sup>.
- Falls Triplett-Konzentrationen von 0,0001 M erreicht werden, könnte auch Triplett-Triplett-Annihilierung zwischen v.a. ACP-1,2-Biradikalen (Abreicherung der Abfangspezies  $T_1$ -ACP) im gering-viskosen Lösemittel ACN diffusionskontrolliert auftreten<sup>[21]</sup>.

Nicht plausibel erscheinen hingegen folgende Möglichkeiten bei „sehr-hoher“ Intensität:

- Anregung von Ketylradikalen: ACP-Ketylradikale absorbieren zwar eventuell bereits schwach bei 380 nm<sup>[107]</sup> bzw. zwischen 340-550 nm<sup>[241-243]</sup>, aber stärker bei ca. 300 nm<sup>[241-243]</sup>. Gegen ihre nennenswerte Anregung spricht, dass keine Hydrole gefunden wurden<sup>[142]</sup> und dass keine LAT-Absorption im ACP-System beobachtet wurde<sup>[142]</sup>.
  - Erneute Anregung und Abreaktion von Keton-1,2-Biradikalen<sup>[137,244,245]</sup> selbst. Dagegen spricht nämlich, dass  $T_1$ -Keton-1,2-Biradikale zwar stark ab ca. 320 nm absorbieren, jedoch relativ intensives UVA-Licht (im Vergleich zur UVB-Streustrahlung) experimentell zu mehr 1,2-Dibenzoylethan führt.
  - Eine relevante häufigere Anregung und Abreaktion von 1,2-Dibenzoylethan selbst kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, da keine weiteren Produktsignale auftreten.
- Hinsichtlich des hauptsächlich in dieser Arbeit genutzten Bereichs der „typischen“ Intensität mit relativ hoher Bestrahlungsstärke wurde in mehreren Experimenten das Muster beobachtet, dass eine höhere 1,2-Dibenzoylethan- und Pinakol-Bildung mit einer längeren Umsatzdauer korreliert. Dies resultiert vermutlich aus der geschilderten Situation, dass ein „Effekt der langen Existenz von ACP-Enol“ zu einem häufigeren Aufeinandertreffen der Reaktionspartner führt. Dieser Effekt scheint sich stärker auswirken zu können, wenn zwar einerseits relativ viele Keton-1,2-Biradikale pro Zeiteinheit induziert werden (durch nicht zu geringe Intensität), aber andererseits der Umsatz trotzdem noch möglichst lange dauert, damit möglichst viele Keton-1,2-Biradikale statistisch oft auf ACP-Enol treffen.

Edukt-Konzentrationseinfluss (vgl. S.60):

Erklärungsmöglichkeiten für die experimentell beobachtete verminderte (0,005 M Edukt-Einsatz) bzw. ausbleibende (0,0005 M Edukt-Einsatz) 1,2-Dibenzoylethan-Bildung sind:

Zum einen ist der Konzentrationseffekt vermutlich überlagert von bzw. begründet in dem Geschilderten, dass eine kurze Umsatzdauer zu wenig 1,2-Dibenzoylethan führt: Wird wenig Edukt eingesetzt, so wird das System (bei gleicher Bestrahlungsstärke) auch rascher umgesetzt.

Zum anderen sind intermolekulare Geschehnisse (also auch HAT-Schritte) allgemein bei höheren Konzentrationen begünstigt, bspw. bei thermischen Reaktionen, weil die Reaktionspartner häufiger aufeinandertreffen. Dies würde zunächst für eine häufigere  $\alpha$ -C-H-Abstraktion durch Keton-1,2-Biradikale bei höheren eingesetzten Grundzustands-Keton-Konzentrationen sprechen, die jedoch als Hauptbildungsweg von 1,2-Dibenzoylethan ausgeschlossen wurde (*vide supra*). Vermutlich liegt ein anderer Fall vor: Man kann die Photonen auffassen als im extremen Unterschuss gegenüber den Keton-Chromophoren in immer gleichbleibender „Konzentration“ im System vorliegend. ACP-Enol sollte näherungsweise über das gesamte (gerührte) Reaktionsvolumen gleichverteilt ohne Konzentrationsgradient vorliegen, da es thermisch auf der Sekunden- bis Minutenskala ketonisiert (vgl. S.247), was in Relation zur Durchmischung langsam ist. Je höher die eingesetzte Keton-Chromophor-Konzentration ist, desto geringer sollte die Eindringtiefe der Strahlung sein bzw. desto „optisch-dichter“ sollte die Lösung sein. Bei jeweils gleicher Bestrahlungsstärke hat das zur Folge, dass bei hoher Chromophoren-Konzentration auch eine hohe Keton-1,2-Biradikal-Konzentration im Volumenelement nahe der Lichtquelle induziert wird. Bei geringer Chromophoren-Konzentration verteilt sich die Induktion der Keton-1,2-Biradikale über ein größeres Volumenelement aufgrund der tieferen Eindringtiefe des Lichts. Ein sich in einem Volumenelement nahe der Lichtquelle befindendes ACP-Enol-Molekül trifft also im Fall der hohen Chromophor-Konzentration mit höherer Wahrscheinlichkeit auf ein Keton-1,2-Biradikal. (Hierbei wurde die Annahme gemacht, dass die Durchmischung der Ansätze keinen entscheidenden Einfluss auf die ablaufende Mikrokinetik pro Volumenelement hat.) Bei Unterschreiten einer Chromophoren-Grenzkonzentration wird ACP-Enol möglicherweise nicht mehr rechtzeitig abgefangen durch HAT-Akzeptoren bevor es thermisch ketonisiert, so dass der Auftaktschritt des Hauptbildungswegs ausbleibt.

Temperatureffekt (vgl. S.63):

Experimentell wurde beobachtet, dass der Umsatz umso rascher abläuft, je höher die Reaktionstemperatur ist. Dabei entsteht umso mehr 1,2-Dibenzoylethan, je länger der vollständige Umsatz dauert, was kongruent zu den anderen Beobachtungen ist. Der Temperatureffekt wirkt sich vermutlich durch zweierlei aus: Einerseits könnte bei höheren Temperaturen auch der Norrish-Typ-II-Desaktivierungsweg begünstigt sein, und andererseits die thermische Ketonisierung des ACP-Enols.

Lösemittelvariation (vgl. S.64 ff. und S.68 ff.):

Experimentell wurde in „wasserfreiem“ Benzol eine vermehrte 1,2-Dibenzoylethan-Bildung im Vergleich zu Acetonitril beobachtet, bei einer prinzipiell vergleichbaren entstandenen Produktmischung.

- Allgemein könnten die zur 1,2-Dibenzoylethan-Bildung führenden Wege in Acetonitril insofern beugünstigt sein, als dass sie via Zwischenstufen ablaufen, die durch polare Lösemittelmoleküle stabilisiert werden, zum Nachteil des 1,2-Dibenzoylethan-Bildungswegs. Dies könnte die durch

HAT gebrochene O-H-Bindung<sup>[8,9,11,21,76,95]</sup> des ACP-Enols betreffen (schlechter ablaufender Auftakt des intermolekularen Reaktionsgeschehens), und auch bei der verminderten 1,2-Dibenzoyl-ethan-Bildung bei der Umsetzung im ACN/H<sub>2</sub>O-1:1-Gemisch mitwirken bzw. umgekehrt (hinsichtlich der kürzeren Umsatzdauer) in „wasserfreiem“ ACN nicht beteiligt sein.

- Bei Acetophenonen liegen die <sup>3</sup>nπ\*- und <sup>3</sup>ππ\*-Zustände relativ nahe beieinander<sup>[190]</sup>, und in ACN wird von einem erhöhten <sup>3</sup>ππ\*-Charakter ausgegangen, wobei in Benzol intermolekulare HAT aus dem <sup>3</sup>nπ\*-Zustand effektiver bzw. deutlich schneller verlaufen als ohne den „state-switch“<sup>[8,19,76,107]</sup> (vgl. Diskussion zum Wellenlängeneffekt, *vide infra*). Der eigentliche, in Photoreduktionen reaktive Pfad sei der dann weniger-populierte, im thermischen Gleichgewicht vorhandene <sup>3</sup>nπ\*-Zustand<sup>[19,99,190]</sup>. Bei viel Wasseranwesenheit (ACN/H<sub>2</sub>O-1:1-Gemisch) ist von einem erhöhten <sup>3</sup>ππ\*-Charakter<sup>[3]</sup> von Acetophenonen bzw. von einer verringerten Population des <sup>3</sup>nπ\*-Zustands auszugehen<sup>[190]</sup>. Dies steht in keinem Widerspruch zum vorgeschlagenen Mechanismus via radikalischen HAT, da dieser umso langsamer ablaufen sollte, je weniger <sup>3</sup>nπ\*-Charakter vorliegt<sup>[42,189,190]</sup>.

#### Möglicher Wellenlängeneffekt (vgl. S.67):

Experimentell wurde beobachtet, dass bei Nutzung unverbrauchter UVB-Lampen mehr Photoredox-Produktsignale auftreten als bei Nutzung alter UVB-Lampen oder reiner UVA-Nutzung. Deswegen wird von einem eventuellen Wellenlängeneffekt im Bereich der Hauptemissionslinie zwischen 310-320 nm<sup>[246]</sup> ausgegangen.

Hypothese 1: Eine denkbare Erklärung für einen Wellenlängeneffekt ist: Die nπ\*-Absorption im UVA-Bereich ( $\epsilon = 20\text{-}50 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) des ACP-Chromophors ist schwach ausgeprägt im Vergleich zum im UVB-Bereich beginnenden ππ\*-Übergang<sup>[19]</sup>, so dass der Wellenlängeneffekt im beginnenden UVB-Bereich schlichtweg darin bestehen könnte, dass im untersuchten Butyrophenon-System mehr Moleküle pro Zeiteinheit angeregt werden, wenn bei einer zum höheren Extinktionskoeffizienten passenden Wellenlänge eingestrahlt wird. Aus Literaturdaten<sup>[137]</sup> geht hervor, dass die nπ\*-Absorption im UVA-Bereich bei ca. 360 nm in Hexan höher ist ( $\epsilon = \text{ca. } 10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) als in Ethanol ( $\epsilon = \text{ca. } 3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Bei ca. 330 nm ähnelt sie sich in beiden Fällen ( $\epsilon = \text{ca. } 40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Im Bereich der Hauptemission der verwendeten UVB-Lichtquellen zwischen 310-320 nm sind die Gegebenheiten invertiert: In Ethanol ist die Absorption höher ( $\epsilon = \text{ca. } 70 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) als in Hexan ( $\epsilon = \text{ca. } 40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Da sowohl UVA-LED- als auch UVB-Lampen zusammen genutzt wurden (präparativer Ansätze) bzw. UVB-Quellen (Mikromaßstabsansätzen), könnte dieser Absorptionsunterschied zwischen 310-320 nm<sup>[246]</sup> für den Wellenlängeneffekt ursächlich sein im Sinne einer häufigeren Anregung pro Zeiteinheit, unter der Annahme, dass das eher polare Lösemittel Acetonitril zu einem ähnlichen Effekt führt wie Ethanol.

Hypothese 2: Möglicherweise besitzen die Keton-1,2-Biradikale in ACN aufgrund eines etwaigen „state switches“ <sup>3</sup>ππ\*-Teil-Charakter<sup>[8,19,76,107,190]</sup>, woraus eine geringere Reaktivität als HAT-Akzeptor resultieren könnte<sup>[3]</sup>. Außerdem ist im polaren ACN von einer Stabilisierung der ACP-Enol-O-H-Bindung auszugehen. Durch erneute Anregung könnten die Keton-1,2-Biradikale die entscheidende Reaktivität verliehen bekommen, um HAT mit ACP-Enol häufiger zu vollziehen. Dies ist denkbar, da T<sub>1</sub>-ACP-Spezies in ACN bei ca. 320 nm mit einem relativ hohen Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon = \text{ca. } 7000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ <sup>[137,244]</sup> bis  $12000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ <sup>[245]</sup> Licht absorbieren, was zum Bereich der Hauptemission der UVB-Quellen bei ca. 310-320 nm passt. Auch ist kongruent dazu, dass im UVB-UVC-Bereich kein

Effekt auftrat. In Benzol ist kein *state switch* zu erwarten<sup>[8,19,76,107,190]</sup>, was zum Befund passt, dass in Benzol kein Effekt kürzerer Wellenlängen beobachtet wurde. Ein ähnliches Prinzip der verbesserten HAT-Akzeptoreigenschaft nach Anregung ist auch bei Ketylradikalen beschrieben<sup>[142]</sup>. BTP-1,2-Biradikale bedürfen vermutlich nicht der erneuten Anregung zur intramolekularen Abreaktion via Norrish-Typ-II-Reaktion. Deshalb wirkt sich der Effekt möglicherweise v.a. bei den ACP-1,2-Biradikalen aus.

Auch ist es möglich, dass beide Angriffspunkte des Wellenlängeneffekts zusammenwirken. Folgende Überlegungen erscheinen nicht plausibel:

- Reaktionen aus höheren Singulett-Keton-Zuständen, da das Paradigma aromatischer Ketone besagt, dass das System nach Absorption eines Photons rasch und effizient via IC, Relaxation und ISC zum T<sub>1</sub>-Zustand umwandelt; dabei sind die Zeitskalen viel kürzer als bei HAT-Schritten<sup>[8,19]</sup>.
- Reaktionen von bei ca. 300 nm absorbierenden<sup>[242]</sup>, angeregten Ketylradikalen via LAT-Wege<sup>[142]</sup>, da die Ergebnisse der LAT-Experimente gegen das Involviertsein von LAT-Wegen sprechen.
- Anregung von ACP-Enol und sukzessive Verläufe via PET-Wege bzw. via ACP-Enol-Radikal-Anionen werden aus Gründen der Unwahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens und aufgrund der Abwesenheit des nötigen Elektronendonators ausgeschlossen. Zwar sollte T<sub>1</sub>-ACP-Enol (E<sub>T</sub>(Styrol) = 258 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[21,137]</sup>) durch Energietransfer ausgehend von T<sub>1</sub>-Ketonen (E<sub>T</sub>(ACP) = 310 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[21,137]</sup>) induzierbar sein, allerdings unabhängig von der Anregungswellenlänge der Ketone bzw. Sensibilisatoren. ACP-Enol selbst absorbiert bei 270 nm<sup>[247,248]</sup> bzw. absorbiert das Analogon Styrol ab ca. 288 nm (E<sub>S</sub> = 411<sup>[21]</sup> - 415<sup>[137]</sup> kJ mol<sup>-1</sup>), sollte aber von den höheren Keton-Konzentrationen abgeschirmt sein. Auch wurde bei UVC-Lampen-Nutzung (Emissionsmaximum bei ca. 254 nm) kein Effekt beobachtet.

## 4.2 Untersuchung analoger Moleküle

Die Experimente mit länger-kettigen aromatischen Analoga des Butyrophenon-Systems zeigen (vgl. S.96), dass die untersuchte Reaktionsweise nicht nur beim Butyrophenon relevant ist. Bei der Untersuchung des aliphatischen Analogons 2-Pentanon läuft möglicherweise ein vergleichbares Geschehen ab, was zu einer in etwa doppelten Acetylacetonbildung führt.

## 4.3 Experimente zur Photoumsetzung von 1,2-Dibenzoylathan

Die Experimente zur Photoumsetzung von 1,2-Dibenzoylathan selbst zeigen (vgl. S.98 ff.), dass:

- 1.) In Acetonitril gelöstes 1,2-Dibenzoylathan alleine *de facto* nicht umgesetzt wird, was ein Indiz gegen einen  $\alpha$ -C-HAT ist.
- 2.) Bei 2-Propanol-Anwesenheit Umsatz auftritt, wobei davon auszugehen ist, dass die typischen bzw. literaturbekannten Photoreaktionsweisen von Ketonen, die keine intramolekular abstrahierbaren

$\gamma$ -H-Atome aufweisen, ablaufen oder möglicherweise ablaufen: Pinakolisierung bzw. Photoreduktion, LAT-Bildung, Paternó-Büchi-Reaktion und  $\alpha$ -Spaltung. Dies stützt die These, dass im Butyrophenon-System gebildetes 1,2-Dibenzoylethan in Sekundär-Photoreaktionen pinakolisiert werden kann (Produkte P10 und P11).

3.) Bei Vinylacetat-Anwesenheit eine [2+2]-*ortho*-Cycloaddition am Phenylring auftritt.

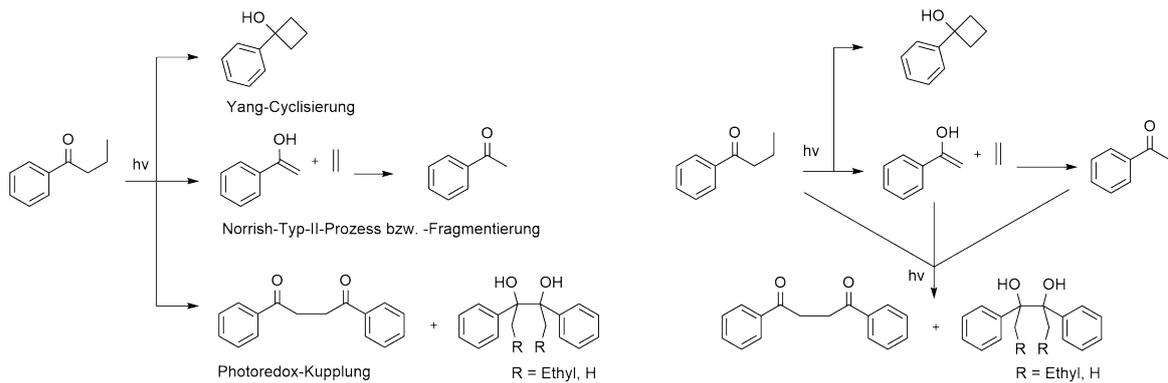
#### 4.4 Gesamtfazit zur Bildung von 1,2-Dibenzoylethan

Der photochemische Hauptbildungsweg von 1,2-Dibenzoylethan aus Butyrophenon in Acetonitril verläuft als Photoredox-Prozess durch O-HAT vom *in situ* durch den Norrish-Typ-II-Prozess<sup>[1]</sup> entstandenen ACP-Enol (Donator) durch die anwesenden angeregten Keton-Moleküle bzw. T<sub>1</sub>-1,2-Biradikale (Akzeptoren), via Bildung von ACP-Phenacylradikalen und von Ketylradikalen. Daraufhin wird 1,2-Dibenzoylethan auf zwei Weisen gebildet: Entweder durch Addition eines Phenacylradikals an die Doppelbindung eines weiteren ACP-Enol-Äquivalents und nachfolgendem Verlust eines H-Atoms, oder vermutlich (in geringerem Ausmaß) durch Rekombination zweier Phenacylradikale. Durch Rekombination der Ketylradikale untereinander entstehen Pinakol-Spezies. Da schon bei sehr geringem Umsatz Butyrophenon-Pinakol auftritt, ist von einer Konkurrenz zwischen intra- und intermolekularem HAT auf der Stufe des T<sub>1</sub>-BTP-1,2-Biradikals auszugehen. Die intermolekularen HAT-Schritte können also nicht alleinig in der fehlenden intramolekularen HAT-Möglichkeit des T<sub>1</sub>-ACP-1,2-Biradikals begründet sein (im Vergleich zum T<sub>1</sub>-Butyrophenon). PET-Wege können nicht sicher ausgeschlossen werden, ihr Auftreten wird jedoch als unwahrscheinlich erachtet. Möglicherweise entsteht ein Teil des Acetophenons ebenfalls via Phenacylradikal-Intermediate durch deren Wirken als HAT-Akzeptoren. Zum Aceton-System analoge Produkte<sup>[8,23,119]</sup>, nämlich gemischte Rekombinationsprodukte aus Phenacylradikalen und Ketylradikalen, Oxetane und Hydrole (reduzierte Ketylradikale), wurden unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.

Ein Hauptergebnis dieser Arbeit bestätigt somit die Barltrop-Coyle'sche Vermutung<sup>[1]</sup>, die auf dem auf das reine Acetophenon-System bei Phenol-Anwesenheit bezogenen Becker'schen Postulat<sup>[16]</sup> aufbaute. Bei Auftreten von Acetophenon-Enol und bei Anwesenheit des Acetophenon-Chromophor-Grundmotivs entstehen in einem Photoredox-Prozess Phenacylradikale und Ketylradikale als Vorläufer von 1,2-Dibenzoylethan und von Pinakol-Verbindungen. Die Hypothese von Tausch und Balzer<sup>[17,18]</sup>, dass Grundzustands-Acetophenon bei langer Bestrahlungszeit als intermolekulare HAT-Donator fungieren kann, konnte hinsichtlich des Hauptreaktionswegs ausgeschlossen werden. Es wurden jedoch Indizien gefunden, dass dies vermutlich ein ablaufender Nebenbildungsweg ist. Auch konnte gezeigt werden, dass Photoredox-Kupplungsprodukte in mengenmäßig größerem und damit relevanterem als bisher publiziertem Maß<sup>[1,18]</sup> auftreten können.

Die hauptsächliche photochemische 1,2-Dibenzoylethan-Bildung aus Butyrophenon ist also mechanistisch untrennbar mit dem Norrish-Typ-II-Prozess verbunden, der ACP-Enol *in situ* generiert. Als *primary photochemical process* wird in der Literatur die Bildung des BTP-1,4-Biradikals bezeichnet<sup>[8]</sup>. Vor dem Hintergrund dieser Definition kann die untersuchte Photoredox-Produktbildung als dritte (intermolekulare) Photoreaktionsmöglichkeit des Butyrophenon-Systems (neben Norrish-Typ-II-Reaktion und Yang-Cyclisierung) angesehen werden. Sie ist nicht nur einfache

Sekundärphotochemie, sondern kann in Teilen als Primärphotochemie aufgefasst werden, da das Geschehen beide Charakteristika aufweist. Zum einen scheint ein zweiter *primary photochemical process* im Konkurrenzgeschehen aufzutreten, nämlich die intermolekulare H-Abstraktion durch  $T_1$ -BTP-1,2-Biradikale, wodurch anschließend Butyrophenon-Pinakol entsteht. Zum anderen ist ACP-Enol das für den intermolekularen HAT entscheidende Intermediat, das direkt via die Norrish-Typ-II-Reaktion gebildet wird. In Schema 29 ist die untersuchte intermolekulare Photoreaktionsmöglichkeit von Butyrophenon der Yang-Cyclisierung und der Norrish-Typ-II-Reaktion ergänzend gegenübergestellt.

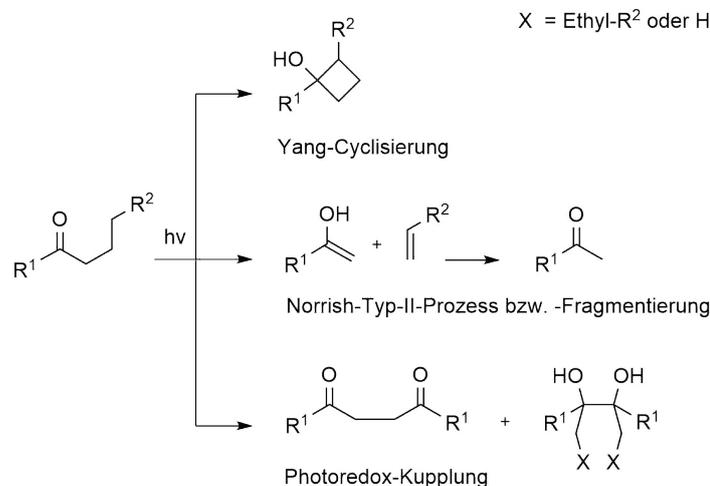


Schema 29: Zusammenfassende Darstellung der drei Photoreaktionsweisen des Butyrophenon-Systems: Yang-Cyclisierung, Norrish-Typ-II-Reaktion und Photoredox-Kupplung.

Links: Die hauptsächlichsten Produktbildungswege des Butyrophenon-Systems.

Rechts: Die hauptsächlichsten Produktbildungswege des Butyrophenon-Systems bei Betonung der in das intermolekulare HAT-Geschehen involvierten Spezies.

Das damit verbundene mechanistische Bild fußt nun auf einer elaborierteren experimentellen und damit begründeteren Basis; auch wurden Hinweise auf ihre Allgemeingültigkeit gefunden. Deshalb sei der Vorschlag geäußert, die Möglichkeiten der Photoreaktionsweisen von  $\gamma$ -H-Atomen aufweisenden Ketonen um die Photoredox-Kupplung (Bezeichnung in Anlehnung an <sup>[136]</sup>) zu erweitern (Schema 30).



Schema 30: Zusammenfassende Darstellung der drei Photoreaktionsweisen des Butyrophenon-Systems mit vermuteter Gültigkeit für  $\gamma$ -C-H-Bindungen aufweisende Ketone in verallgemeinerter Form: Yang-Cyclisierung, Norrish-Typ-II-Reaktion und Photoredox-Kupplung.

## 5 Didaktischer Teil

### 5.1 Entwicklung eines Lehrkonzepts zur Erschließung von Prinzipien der Photochemie am Beispiel der Photochemie von Ketonen

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Erarbeitung eines Konzepts bzw. von experimentellen Lehr-Lern-Materialien zur didaktischen Erschließung von Prinzipien der Photochemie anhand der Reaktionsweisen einfacher Keto-Verbindungen als Modellreaktionen.

In diesem Sinne wurde eine „**photochemische Triade**“<sup>31</sup> für den Einsatz im Studium und im Unterricht entwickelt (Abbildung 31). Die Experimente können unter Verwendung einfacher, dazu konstruierter apparativer Aufbauten<sup>[29]</sup> durchgeführt werden und eignen sich sowohl für Hochschulpraktika als auch, abhängig vom Leistungsstand der Schülerinnen und Schüler (SuS), für Leistungskurse und Projektarbeiten der gymnasialen Oberstufe an Schulen mit gut ausgestatteten Chemiesammlungen.

Ziele sind zum einen das Kennenlernen von Arbeitstechniken und experimentellen Spezifika photochemischer Experimente, beispielsweise Sauerstoffabwesenheit, Bestrahlungszeit und Bestrahlungsintensität sowie von allgemeinen Grundprinzipien wie bspw. verschiedene Desaktivierungsprozesse und Energietransfer. Zum anderen werden Photoumsetzungen von Ketonen durch intermolekularen *Hydrogen Atom Transfer* (HAT) via Photoreduktion (Photopinakolisierung, vgl. S.12) und analoge intramolekulare Reaktionsweisen (Norrish-Typ-II-Prozess und Nebenwege, vgl. S.14) behandelt. HAT-Prozesse sind ein grundlegender Reaktionstyp in photochemischen bzw. radikalischen Reaktionsgeschehen (vgl. theoretischer Teil S.10 ff.); sie stellen daher einen geeigneten exemplarischen Rahmen für Photoprozesse dar.

#### "Photochemische Triade"

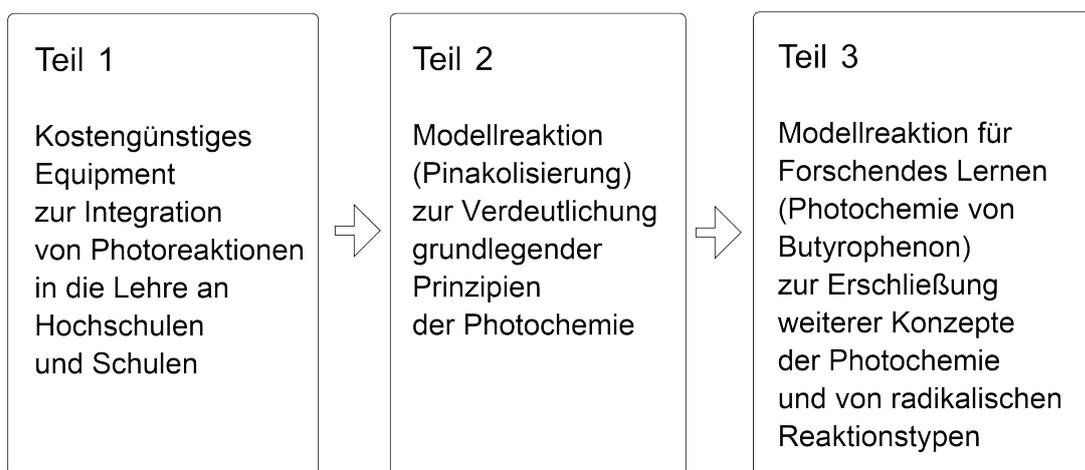


Abbildung 31: Konzeptionelle Repräsentation des entwickelten Lehr-Lern-Materials zur Integration photochemischer Experimente und Theoriegrundlagen in die Hochschullehre und den Gymnasialunterricht.

<sup>31</sup> Die gewählte Bezeichnung als „Triade“ ist kein feststehender Begriff, sondern soll den übergeordneten gedanklichen Zusammenhang herausstellen.

Das Gesamtkonzept besteht aus den folgenden drei aufeinander aufbauenden Teilen:

- 1.) Das **low-cost-Equipment** <sup>[29]</sup> stellt die kostengünstige (und in Schulen und Hochschulen realisierbare) Basis für die Integration von Photoreaktionen dar. Es dient in diesem Zusammenhang auch der Vermittlung grundlegender photochemischer Arbeitstechniken und Spezifika; überlappend damit wird auch das Sicherheitsbewusstsein für spezielle Gefahren und Maßnahmen zu deren Beherrschung geschult.
- 2.) Die Experimentalreihe zur Photopinakolisierung von Benzophenon <sup>[33]</sup> erschließt **zentrale Prinzipien der Photochemie** anhand der mit einfachen Mitteln beobachtbaren Modellreaktion. Deshalb eignet sie sich sowohl für die Schule als auch für grundlegende Hochschulpraktika. Der Schwerpunkt liegt auf den Grundprinzipien, die anhand **intermolekularer Reaktionsweisen** (H-Atom-Transfer und Rekombination) verdeutlicht werden. Einige Konzepte sind visualisierbar anhand der Modellverbindung Aesculin. Deshalb wird die Modellverbindung zur Ergänzung des Benzophenon-Modells hinzugenommen, da sie vermutlich ebenfalls nach Anregung via Pinakolisierung reagiert.
- 3.) Die Experimentalreihe zur Photochemie von Butyrophenon ergänzt und erweitert den Rahmen um **anspruchsvollere Reaktionsweisen und Arbeitstechniken**: Die Photoreaktionsweisen der Fragmentierung und Cyclisierung, und insbesondere das Konkurrenzprinzip zwischen intramolekularen Reaktionsmöglichkeiten untereinander bzw. zu intermolekularen Schritten wird vertieft. Sie ist daher primär für den Einsatz in Hochschulpraktika gedacht, eine Auswahl der Inhalte kann jedoch auch abhängig vom Leistungsstand in Leistungskursen behandelt werden.

Eine theoretische kurze Einführung in die wichtigsten Photoreaktionsweisen von Keton-Molekülen ist, ebenfalls in didaktisch angepasster Form, im theoretischen Teil enthalten (vgl. S.10-18).

## 5.2 Teil 1 - Kostengünstiges Equipment als Basis der Integration von Photoreaktionen in die Lehre

Als Basis für die Ermöglichung und auch für die Erarbeitung der didaktischen Lehrexperimente wurden die im Folgenden zusammenfassend geschilderten *low-cost*-Komponenten<sup>32</sup> entwickelt und teilweise bereits publiziert<sup>[29]</sup>. Ebenfalls kostengünstige und käuflich erhältliche LED-Lichtquellen wurden zur Ergänzung hinzugekauft (Firma Sahlmann Photochemical Solution<sup>[222]</sup>). Alle gezeigten Geräte fanden im Rahmen dieser Arbeit Anwendung bzw. wurden für die Lehre getestet.

Den Kern eines jeden Photochemie-Setups stellt die **Lichtquelle** dar: Damit die Anregungswellenlängen in der Lehre rasch und unkompliziert klar voneinander unterschieden werden können, wurden UVA-, UVB- und UVC-Röhrenlampen gewählt. Sie passen hinsichtlich ihrer Abmessungen zu Reagenzgläsern, Kolben und ähnlichen Laborgeräten (Abbildung 32A,B). Die nötigen Fassungen und Vorschaltgeräte wurden in praktische quadratische Boxen verbaut, die sich auch ohne weitere Halterungen fest-stehend leicht zur Außenbestrahlung neben verschiedene Reaktionsgefäße positionieren lassen. Auch sichtbares Licht emittierende Lampen sind passend zu den Fassungen bzw. Vorschaltgeräten erhältlich. LED-Lichtquellen mit Emissionsmaxima bei 365 nm und bei verschiedenen Maxima im sichtbaren Bereich sind ebenfalls relativ kostengünstig erhältlich<sup>[222]</sup> und für Lehr-Lern-Zwecke ausreichend (Abbildung 32C).

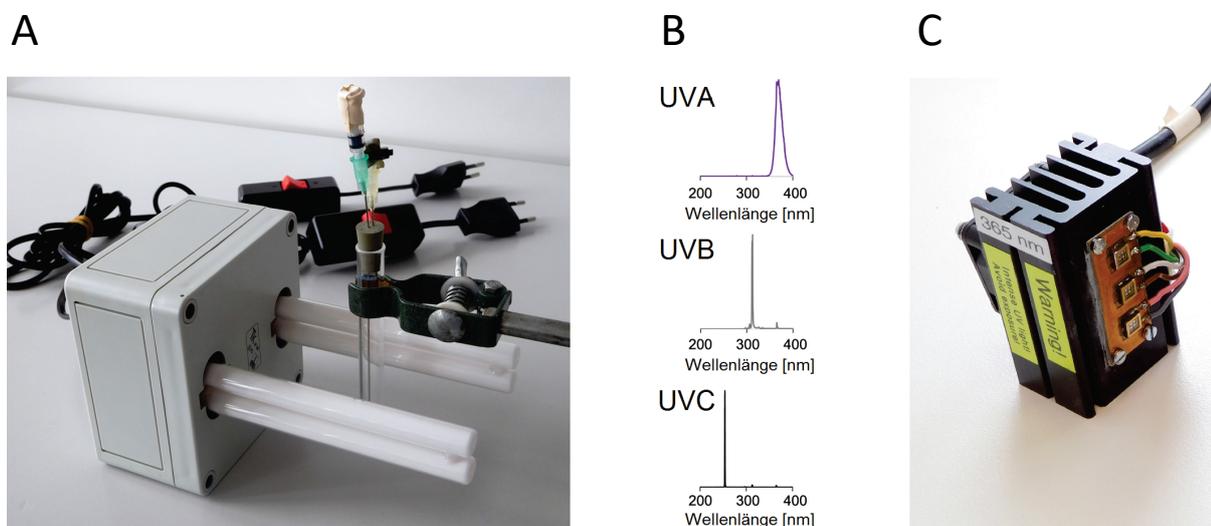


Abbildung 32: Lichtquellen zur Integration photochemischer Experimente in den Unterricht.

A: (übernommen aus<sup>[29]</sup>): Selbst-konstruierbare *low-cost*-Röhrenlichtquelle.

B: (übernommen aus<sup>[29]</sup>): Qualitative Emissionsspektren erhältlicher UVA-, UVB- und UVC-Röhrenlampen.

C: Käuflich erhältliche UVA-LED-Lichtquelle (Firma Sahlmann Photochemical Solutions<sup>[222]</sup>). Die drei viereckigen LEDs sind auf dem schwarzen Metall-Kühlkörper verschraubt; dazwischen wird der Kontakt durch Wärmeleitpaste hergestellt.

Die **Reaktionsgefäße** müssen hinsichtlich der gewählten Lichtquellen transparent sein; bei UVA-Licht kann Borosilikat-Glasmaterial genutzt werden. Zur freien Wahl an Wellenlängen bieten sich Quarz-Reaktionsgefäße an: Vor allem Quarz-Reagenzgläser eignen sich für Reaktionen im Mikromaßstab

<sup>32</sup> „*Low-cost*“ sei im hiesigen Zusammenhang definiert als in einer kostengünstigen und somit für die Lehre realisierbaren preislichen Größenordnung von bis zu 500 Euro liegend.

(Reaktionsvolumen 2-4 mL) und sind nicht teuer (Abbildung 33A); auch 100-300 mL-Quarz-Reaktionsgefäße (Einhalskolben und Erlenmeyerkolben mit Schliff) sind erhältlich (Abbildung 33B) [29]. Alle Reaktionsgefäße können mit laborüblichen Gummistopfen verschlossen werden; durch Spritzenkanülen können dabei Ein- und Ausgänge geschaffen werden (Gaseinleiten, Gasauffangen, Zugabe von Lösungen, Entnahme von Proben). Sie können unkompliziert durch Darauf-Stecken einer Spritze oder einer abgeschnittenen Spritze verschlossen werden.

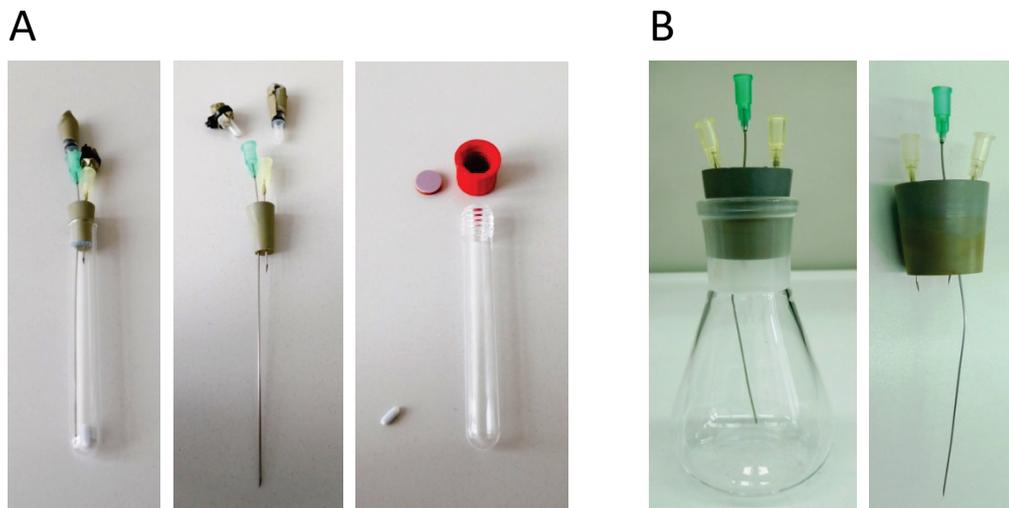


Abbildung 33: Quarz-Reaktionsgefäße, verschließbar mit Stopfen oder Schraubdeckeln. Ein- und Ausgänge können mittels Spritzenkanülen geschaffen werden, und einfach mit Spritzen (oder abgeschnittenen Spritzen zum Platzsparen) verschlossen werden.  
 A: (übernommen aus [29]): Reagenzgläser für 3 mL-Ansätze mit Kleinstmagnetrührer („Rührfisch“) zur Durchmischung.  
 B: (übernommen aus [29]): Erlenmeyer-Reaktionsgefäß mit Schliff für präparative Ansätze.

Eine typische und wichtige Arbeitstechnik der Photochemie ist das Einleiten von **Schutzgas** zur Verdrängung von Luft bzw. Sauerstoff, um Sauerstoffabwesenheit zu erreichen. Dazu wird vorgeschlagen, eine aus Sicherheitsgründen klein-dimensionierte Druckgasflasche mit einem durch ein Nadelventil regelbaren Druckminderer zu nutzen (Abbildung 34). Durch einen simplen Laborschlauch, an dessen Ende ein Spritzenkorpus befestigt ist, können die Ansätze durch die Kanülen begast bzw. gespült werden.

Das Schützen der Experimentatoren vor schädlichem UV-Licht (oder vor intensivem sichtbarem Licht) kann allgemein durch Abschirmen mit Pappe, Aluminiumfolien, Plastik oder Holz vorgenommen werden; da die klassische Art des Umwickelns des Ansatzes mit Aluminiumfolie nur bei Innenbestrahlung sinnvoll ist, wurde ein Vorschlag zum Bauen einer kostengünstigen **Einhausung** erarbeitet (Abbildung 35A,B). Ein Luftwechsel (Wärmeabfuhr, Verhindern einer explosiven Atmosphäre im Leckage-Fall) und eine Unabhängigkeit vom Laborabzug (abhängig von der jew. Gefährdung des jew. Experiments) kann durch Anschluss (mit einem Schlauch) eines ebenfalls selbstgebauten und kostengünstigen **Luftwechslers** erreicht werden (Abbildung 35C). Dazu wird eine Holzkiste (Beispiel in Abbildung 35B) konstruiert, die auf der Rückseite eine Schwingklappe aufweist, so dass auch bei geschlossener Tür ein Luftwechsel möglich ist. Ein besonders hoher Sicherheitsstandard (falls dies nötig ist in Abhängigkeit der verwendeten Wellenlänge und Intensität) kann realisiert werden durch Integration eines Stromkreisunterbrechers (beim Öffnen der Tür der Einhausung, nicht gezeigt). Klein-dimensionierte Einhausungen können auf einer Magnetrührplatte positioniert werden (Abbildung 35A); innen kann sowohl die Lichtquelle und das Reaktionsgefäß als

auch ein Ventilator zur Kühlung aufgebaut werden (nicht gezeigt). Große Einhausungen bieten Platz für den ganzen Experimentalaufbau in ihrem Inneren (ähnlich einem Abzug, nicht gezeigt).

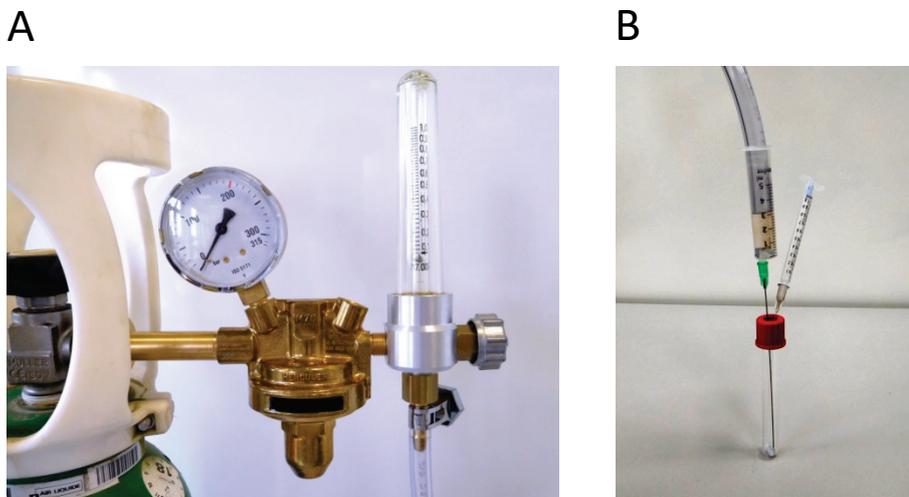


Abbildung 34: *Low-cost*-Vorschlag zur Nutzung von Schutzgas.  
 A (übernommen aus <sup>[29]</sup>): 10-Liter-Schutzgas-Druckgasflasche mit Druckminderer (Nadelventil mit Schwebekörper zur Feinregulierung kleinster Volumenströme).  
 B (übernommen aus <sup>[29]</sup>): Nach kurzem Spülen des Schlauchs kann über den am Schlauch befestigten Spritzenkorpus die Luer-Lock-Spritzenkanüle auf einfache Weise angeschlossen und durch das Septum des Schraubdeckels gesteckt werden. Eine zweite Kanüle fungiert als Ausgang. Ein etwas Papiertuch enthaltender Spritzenkorpus verhindert das Herausspritzen der Lösung im Fall eines Fehlers bei der Volumenstromregulation.

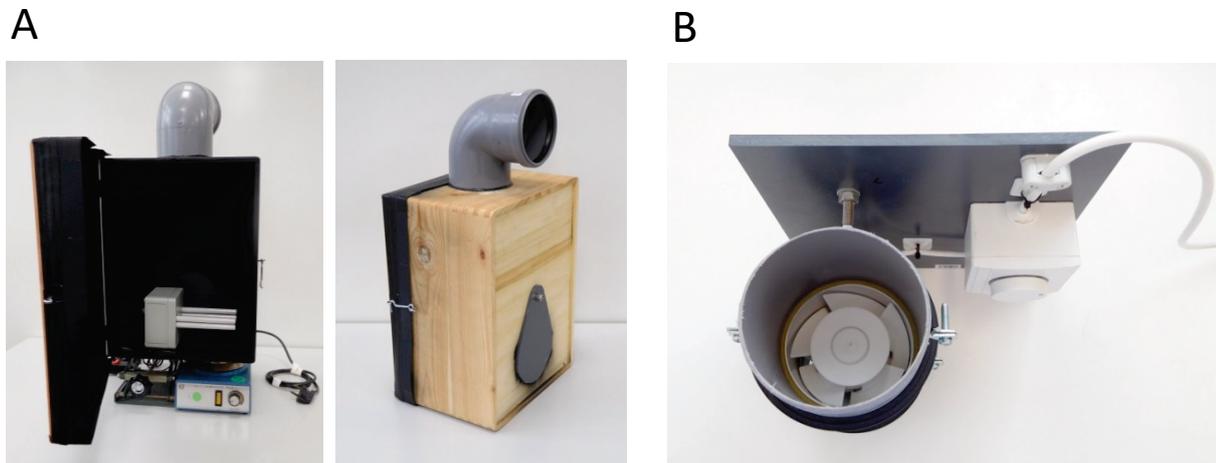


Abbildung 35: *Low-cost*-Vorschlag zur Nutzung einer selbstgebauten Einhausung.  
 A (übernommen aus <sup>[29]</sup>): Selbstgebaute Einhausung, die auf einer Magnetrührplatte positioniert werden kann: Sie ist innen schwarz lackiert; die Tür kann mit einem Riegel verschlossen werden um unbeabsichtigtes Öffnen zu verhindern. Durch die hintere Schwingklappe können Kabel nach innen geführt werden; am oberen Rohr kann das Luftwechselgerät angeschlossen werden.  
 B (übernommen aus <sup>[29]</sup>): Selbstgebautes Luftwechselgerät: In einem Rohr ist ein Ventilator installiert, dessen Geschwindigkeit mit einem Drehknopf geregelt werden kann; der gesamte Aufbau ist auf einer Plastikplatte befestigt.

Alternativ können noch einfachere Schutzmaßnahmen als Abschirmung genutzt werden (nicht publiziert, aber getestet und bewährt): Ist laut Gefährdungsbeurteilung kein Abzug nötig, kann eine Papp-Konstruktion um ein Reaktionssetup herum aufgebaut werden (Abbildung 36); vorne kann ähnlich eines Schuhkartons ein Deckel abgenommen bzw. daraufgesetzt werden; hinten ist die Box teilweise offen, so dass der innen betriebene Ventilator die Luft mit austauscht. Um Streustrahlung sicher auszuschließen, ist hinter der (zwecks Luftwechsels vorhandenen) Öffnung mit einigem Abstand eine zweite schwarze Pappe positioniert. Das ganze Setup kann auch in einem Abzug stehen.

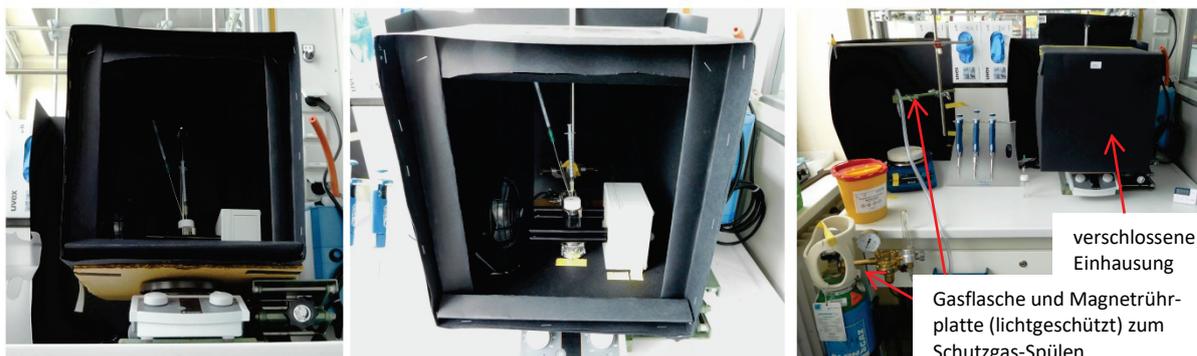


Abbildung 36: Simple Einhausung aus schwarzer Pappe.

Sie kann wie ein Schuhkarton durch einen einfachen Deckel verschlossen werden. Hinten ist die Box offen, so dass der Ventilator auch die Luft austauscht. Ein zweiter gefalteter Pappbogen hinter der Öffnung verhindert den Austritt von Streustrahlung.

Links: Der Aufbau steht auf einem Pappboden bzw. auf einer Magnetrührplatte.

Mitte: Damit der Aufbau nicht wackelt, ist die Pappe an einer Stativstange befestigt bzw. wird von dieser durchdrungen.

Rechts: Ein Vorschlag eines Photochemie-Lehr-Lern-Arbeitsplatzes mit gegen Umfallen gesicherter Schutzgasflasche, Spritzenkanülen-Abwurfgefäß und der verschließbaren Einhausung. Die Lampen können von außen eingeschaltet werden; ein „Achtung: Lampe ist AN“-Schild sollte vor die Einhausung gestellt werden während des Lampenbetriebs, um ein Öffnen bei eingeschalteter Lampe zu vermeiden.

Ein Vorteil des *low-cost*-Equipments ist seine flexible Nutzbarkeit (Abbildung 37); auch können mehrere Ansätze parallel bestrahlt werden.

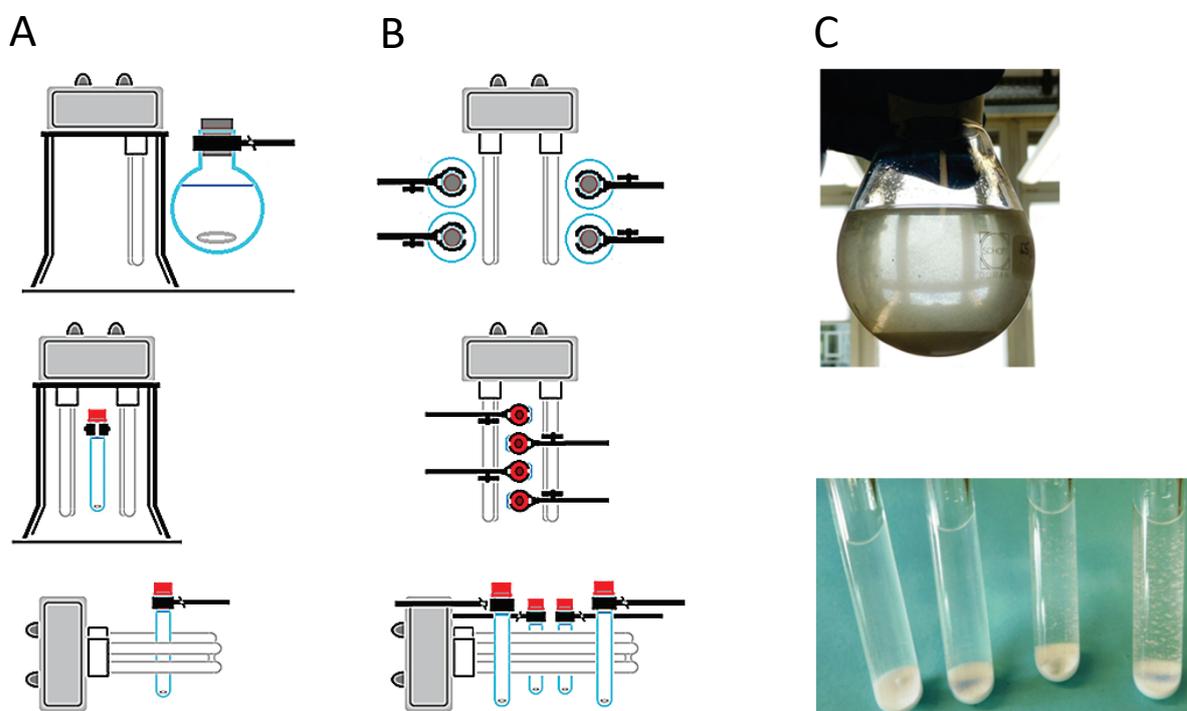


Abbildung 37: Beispiele der flexiblen Nutzbarkeit der selbst-konstruierten *low-cost*-Lichtquellen.

A (modifiziert übernommen aus <sup>[29]</sup>): Die selbst-konstruierten Lichtquellen können relativ zu den Reaktionsvolumina auf verschiedene Weisen positioniert werden.

B (modifiziert übernommen aus <sup>[29]</sup>): Mögliche Positionierung der Reaktionsgefäße bei paralleler Bestrahlung von vier Ansätzen.

C (übernommen aus <sup>[29]</sup>): Mit dem Equipment bestrahlte präparative Ansätze und Mikromaßstabsansätze (Photoreduktion von Benzophenon in 2-Propanol), in denen Präzipitatbildung sichtbar ist (vgl. S.131).

Die anhand der Nutzung des Equipments erlernbaren Aspekte sind dabei:

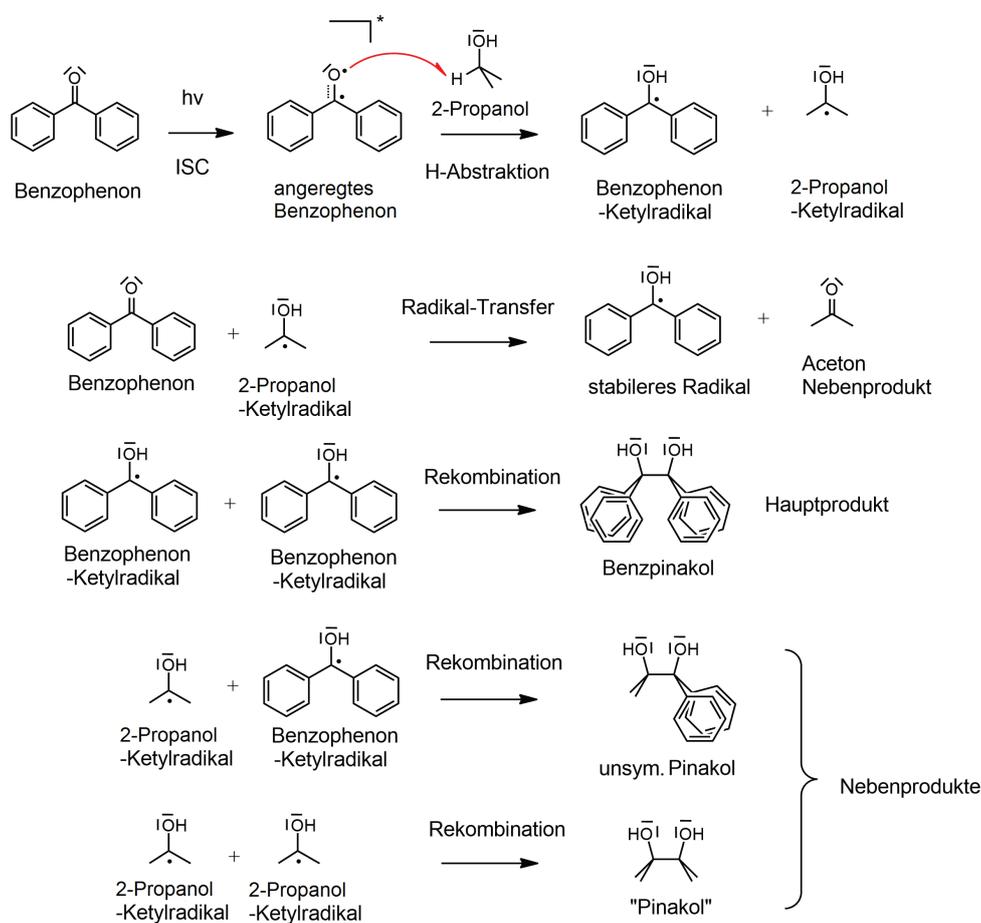
- Abhängig vom Absorptionsspektrum des anzuregenden Chromophors: Wahl der Anregungswellenlänge bzw. des dahingehend transparenten Glasmaterials (Borosilikat oder Quarz)
- LED-Lampen sind moderne und zukunftsweisende Lichtquellen. Sie können kostengünstig erworben werden (LED-Taschenlampen und LED-Geräte der Firma Sahlmann Photochemical Solutions <sup>[222]</sup>).
- Notwendigkeit (Syntheseziel und Sicherheit) der Reaktionsführung unter Sauerstoffausschluss: Spülen mit Schutzgas, Kontrolle der Peroxid-Abwesenheit
- Lichteintrag in das Reaktionssystem führt zur Erwärmung: Ventilatoren eignen sich zur Kühlung des Ansatzes.
- Abschirmung des Experimentators vor der schädlichen UV-Strahlung durch Arbeiten in Einhausungen: Notwendigkeit des Luftwechsels (Wärme, explosive Atmosphäre im Leckage-Fall) und automatische Stromzufuhrunterbrechung bei ungewolltem Öffnen

Hinsichtlich weiterer Informationen zum *low-cost*-Equipment bzw. zum didaktischen Konzept und den folgenden Themen sei auf die Publikation <sup>[29]</sup> verwiesen:

- Feedback zum bzw. Testung des publizierten Equipments durch Lernende
- Vergleich mit anderen literaturbekannten bzw. üblichen apparativen Aufbauten
- Details, Preise und Bezugsquellen der Bauteile bzw. Komponenten des *low-cost-setup*s

### 5.3 Teil 2 - Photoreduktion bzw. Photopinakolisierung von Benzophenon und Fluoreszenzlöschung von Aesculin - Modellreaktionen zur Vermittlung zentraler Prinzipien der Photochemie

Die **Photoreduktion bzw. Photopinakolisierung von Benzophenon (BP)** durch 2-Propanol bzw. in Alkoholen ist sowohl eine fachwissenschaftlich gut untersuchte Reaktion <sup>[8,21,22,55,64,66,141,147,163,166,249-257]</sup> (Auswahl) als auch ein klassisches Lehrbuchbeispiel <sup>[8,17,19-21,52,258,259]</sup> und eine häufig genutzte Modellreaktion für Lehrversuche <sup>[17,18,33,60,260-265]</sup>. Die hier geschilderten Aspekte wurden ebenfalls bereits publiziert <sup>[33]</sup> und sind im Folgenden zusammenfassend dargestellt. Die Details der Reaktion sind komplex, weshalb ein für die Nutzung in der Lehre in Schule und Hochschule didaktisch reduziertes Reaktionsgeschehen in Schema 31 gezeigt ist:



Schema 31: Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Photoreduktion von Benzophenon. (modifiziert übernommen aus <sup>[33]</sup>)

Oben: Durch die initiale H-Abstraktion werden Ketylradikale gebildet.

Mitte: Durch Ketylradikal-Transfer auf eine Keto-Form entsteht eine besser stabilisierte Radikalspezies <sup>[21]</sup>.

Unten: Durch Rekombination zweier Ketylradikal-Spezies werden Pinakol-Produkte gebildet.

Der Kern des Reaktionsgeschehens ist die initiale intermolekulare H-Abstraktion von dem höchstsubstituierten Kohlenstoffatom des 2-Propanol-Moleküls durch angeregtes Benzophenon, zusammen mit der dadurch angestoßenen, radikalischen Folgechemie, die zur Benzpinakol-Bildung führt. Benzpinakol präzipitiert bei Durchführung der Reaktion in 2-Propanol, was die Produktbildung und den Reaktionsfortschritt (auch in der Schule) visuell beobachtbar macht.

Aufbauend auf den schon publizierten Lehr-Lern-Materialien<sup>[17,18,60,265]</sup> wurde eine Lehrexperiment-Reihe entwickelt. Die einzelnen Photochemie-Teilaspekte können dabei sukzessive und zusammenhängend erarbeitet werden und sind im Folgenden knapp aufgeführt. Im Mittelpunkt steht dabei die experimentelle Untermauerung zentraler Konzepte der Photochemie, die exemplarisch anhand der Modellreaktion, zusammen mit der Möglichkeit des Experimentierens im Mikromaßstab, von den Schülerinnen und Schülern bzw. Studierenden kennengelernt bzw. phänomenologisch-qualitativ nachvollzogen werden soll.

Im Zusammenhang mit theoretischer Vor- und Nachbereitung können Versuche durchgeführt werden zur Variation der Bestrahlungsdauer, -intensität und -wellenlängen. Weiterhin wird das Sonnenlicht als mögliche Lichtquelle, der Reaktionsverlauf bei Triplet-Löcher-Zusatz (Energietransfer) und bei Sauerstoff-An- und -Abwesenheit verglichen, mit besonderem Augenmerk auf die auch sicherheitsrelevante Peroxidbildung. Die Aussagen können jeweils über die Präzipitat-Menge bzw. die Dauer bis zum Auftritt eines Niederschlags qualitativ rationalisiert werden. Bei Variation des Reaktionspartners, also bei Durchführung der Bestrahlung in verschiedenen Alkoholen (Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 2-Propanol) und DC-Analytik können die Effekte auf die HAT-Abstrahierbarkeit durch Triplet-Benzophenon in Abhängigkeit der Donator-Struktur (qualitativ und stark vereinfacht) nachvollzogen werden. Durch Entfärbung von intermediär gebildeten Spezies (möglicherweise so genannte *Light Absorbing Transients* (LATs)) bei Kontakt mit Luftsauerstoff können Konkurrenzreaktionen veranschaulicht werden.

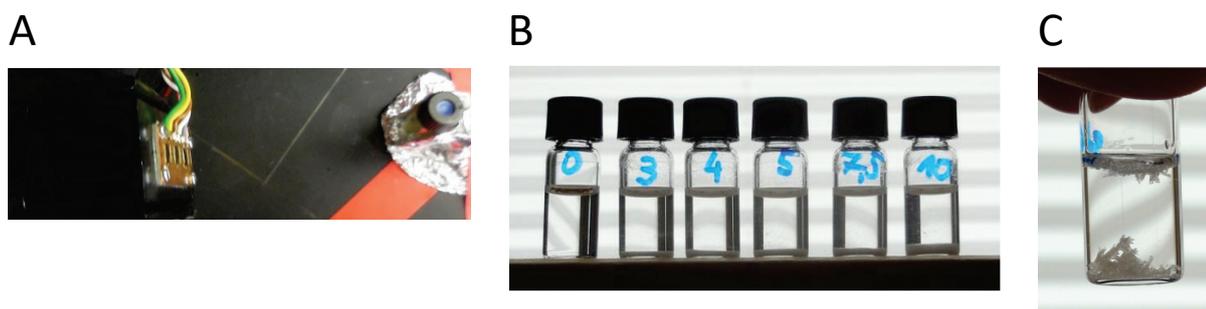


Abbildung 38: Auswahl an experimentellen Aspekten der Photoreduktion von Benzophenon in 2-Propanol als Modellreaktion.

A: Apparativer Aufbau: Die Eduktlösung enthaltenden Vials werden mit UVA-LED-Lichtquellen in einer Aluminiumhalterung bestrahlt.

B (übernommen aus<sup>[33]</sup>): Vergleich der Präzipitatemenge von unterschiedlich lange bestrahlten Reaktionsansätzen: Je länger der Ansatz bestrahlt wird, desto mehr Benzopinakol fällt aus.

C (übernommen aus<sup>[33]</sup>): Große Benzopinakol-Kristalle entstehen während mehrerer Tage auf der Fensterbank im Sonnenlicht.

Andere Aspekte sind zunächst bzw. ausschließlich zur Besprechung im Theorieunterricht vorgesehen: Anregung von Chromophoren, Jablonski-Diagramm, Konkurrenz mehrerer deaktivierender Prozesse (strahlungsbehaftet und strahlungslos), der Begriff der Quantenausbeute, Singulett- und Triplet-Zustände aromatischer Ketone, und der (vereinfachte) Reaktionsmechanismus selbst.

Hinsichtlich des Zeitbedarfs kann beim Durchführen der vollständigen Unterrichtseinheit mit ca. neun Zeitstunden geplant werden, bspw. im Rahmen einer „Jugend forscht“-Arbeit oder einer Schul-AG. Als Vorkenntnisse sollten optimalerweise die Grundlagen der organischen Chemie (auf dem jeweiligen Niveau, Oberstufe oder Grundstudium) und die folgenden Begriffe bereits behandelt worden sein: Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie, Geschwindigkeitskonstanten, Übergangszustand, Bindungsstärken und radikalische Reaktionen.

**Der Naturstoff Aesculin** ist ebenfalls eine bereits im schulischen Kontext genutzte Verbindung aufgrund des deutlichen visuellen Effekts der hell-leuchtenden Fluoreszenz bei Anregung mit UV-

Licht<sup>[18,44,266–268]</sup>. Aesculin wurde deshalb ebenfalls als Modellsubstanz im Zusammenhang mit einem Teil der folgenden Experimente vorgeschlagen bzw. publiziert<sup>[33]</sup>; für weitere Informationen und Verwendungen des Aesculins sei auf die Literatur verwiesen<sup>[33]</sup>. Zunächst kann das Konzept der optischen Dichte (veraltet) bzw. der Absorbanz qualitativ prägnant veranschaulicht bzw. verdeutlicht werden durch Beleuchten dreier Aesculin-Lösungen verschiedener Konzentrationen in Wasser (Abbildung 39).

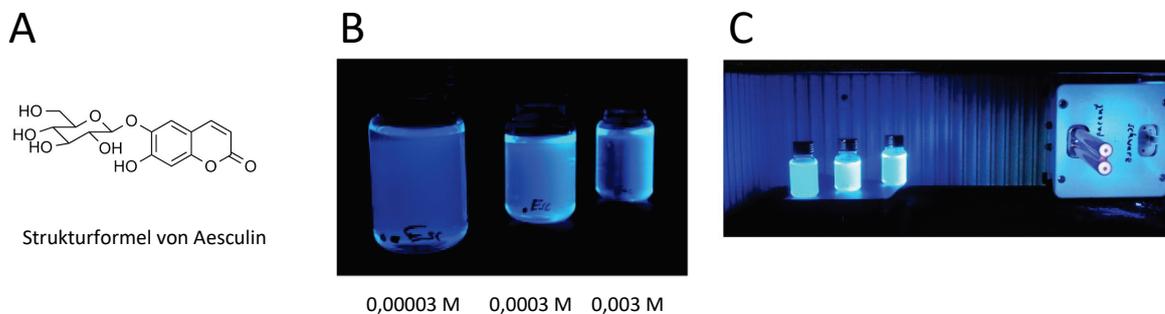


Abbildung 39: Das Konzept der optischen Dichte von Lösungen wird qualitativ-anschaulich verdeutlicht durch die Fluoreszenz von mit UVA-Licht angestrahlten wässrigen Aesculin-Lösungen.

A: Strukturformel von Aesculin.

B: Die Konzentrationen der Aesculin-Lösungen in 10 mL-Borosilikat-Schraubdeckelgläsern sind von links nach rechts:  $0,01 \text{ mg mL}^{-1}$  ( $0,00003 \text{ M}$ ),  $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$  ( $0,0003 \text{ M}$ ) und  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  ( $0,003 \text{ M}$ ). Die verdünnteste Lösung weist eine sich über das ganze Volumen erstreckende gleiche Fluoreszenz auf; die mittlere Lösung zeigt einen Gradient von hoher Fluoreszenz bis zu nur sehr geringen Fluoreszenz; die konzentrierteste Lösung zeigt lampenseitig hohe Fluoreszenz und auf der abgewandten Seite keine Fluoreszenz, da bis dorthin keine Lichtstrahlen mehr hindurchdringen.

C: Der apparative Aufbau des Experiments in einer dunklen Kammer, unter Verwendung der *low-cost*-Lichtquelle mit UVA-Röhrenlampe.

Auch wurden im Rahmen dieser Arbeit Lehrexperimente entwickelt, die die Fluoreszenzlöschung des Aesculins bei fortschreitender Bestrahlung mit UVA-Licht visualisieren (Abbildung 40). Neben der mit bloßem Auge beobachtbaren Fluoreszenzlöschung (Abbildung 40A) kann auch die Abnahme der Aesculin-Absorptionsbande bei ca.  $337 \text{ nm}$  UV-VIS-spektroskopisch in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer nachvollzogen werden (Abbildung 40C). Ein weiteres, mit der Bestrahlungsdauer im Zusammenhang stehendes Konzept ergibt sich bei Bestrahlung im kontinuierlichen Fluss in einem mikrostrukturierten Glas-Strömungsrohr. Die Bestrahlungsdauer ist proportional zur mittleren Verweilzeit bzw. zur Verweilerstrecke, was durch Aesculin visualisiert werden kann (Abbildung 40B,D). Bei Bestrahlung von Aesculin in Alkoholen tritt stattdessen eine raschere Fluoreszenzlöschung auf und es entstehen deutlich mehr durch Dünnschichtchromatographie (DC) sichtbare Photoprodukte, vermutlich aufgrund intermolekularer Reaktionsmöglichkeiten (Abbildung 41). Aesculin löst sich aufgrund des Glucose-Rests auch in Wasser; auch in Abwesenheit eines HAT-Donators tritt dennoch eine Fluoreszenzlöschung bei Bestrahlung auf. Die Vermutung dabei ist, dass der Cumarin-Chromophor nach Anregung (neben einigen anderen ebenfalls plausiblen Reaktionsmöglichkeiten) keton-artig via HAT photoreduziert wird<sup>[18,33,266]</sup>. Unter der Annahme der Richtigkeit dieser Hypothese wird der Cumarin-Chromophor 1.) in geringer Konzentration von  $0,003 \text{ M}$  vorliegend und 2.) in Abwesenheit weiterer intermolekularer HAT-Reaktionspartner vermutlich stattdessen intramolekular ein H-Atom aus dem Glucose-Rest abstrahieren, was die fortschreitenden Fluoreszenzlöschung bewirkt. Aesculin eignet sich also auch als Modell, um die raschere Umsetzung bei hinzukommenden intermolekularer Reaktionsmöglichkeiten zu zeigen. Das Auftreten sowohl intramolekularer als auch intermolekularer Photoreaktionen kann durch die Gegenüberstellung der Fluoreszenzlöschung in Alkoholen mit jener in Wasser auf einfache Weise veranschaulicht werden (Abbildung 41A).

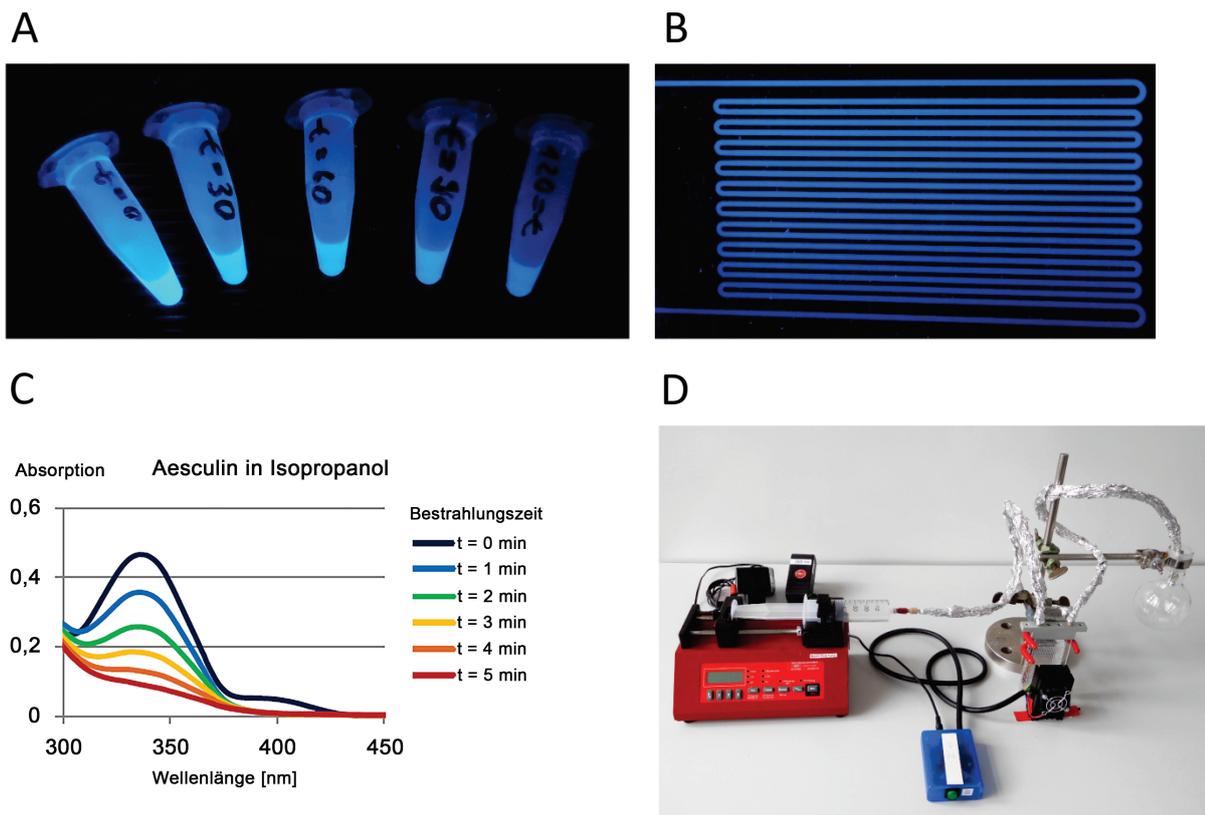


Abbildung 40: Verlauf der Fluoreszenzlöschung von Aesculin bei Variation der Bestrahlungszeit. (übernommen aus [33].)

A: Bestrahlung in Wasser in 30 Minuten-Schritten mittels einer schwachen Lichtquelle.

B: Bestrahlung in Wasser im kontinuierlichen Fluss in einer mikrostrukturierten Borosilikat-Verweilerstrecke: Die Fluoreszenzlöschung ist umso ausgeprägter, je höher die mittlere Verweilzeit ist.

C: Bestrahlung in 2-Propanol in UV-VIS-Küvetten mittels einer UVA-LED-Lichtquelle.

D: Das apparative Mikroreaktor-Setup zu (B).

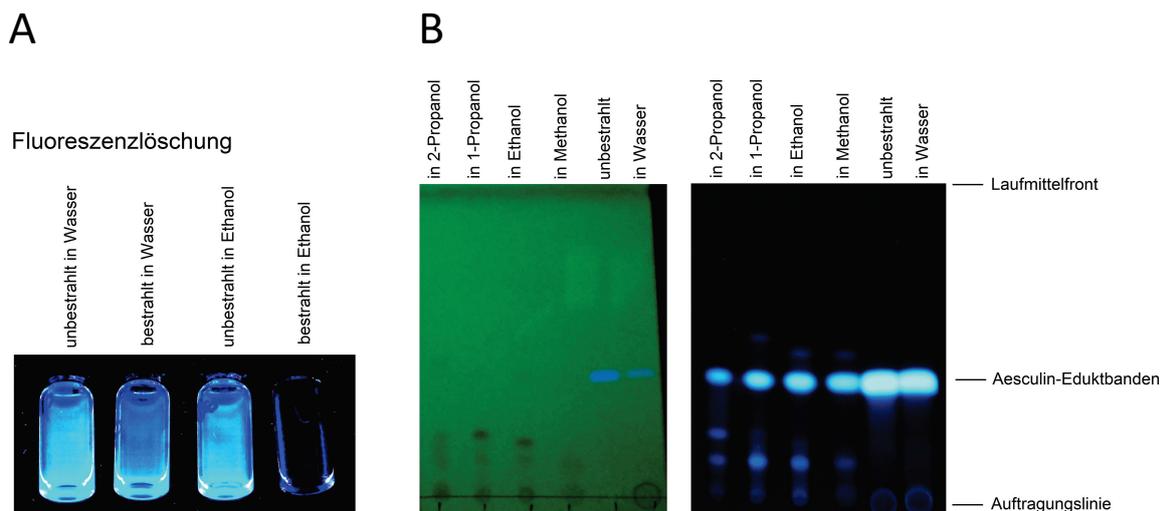


Abbildung 41: Vergleich der Bestrahlung von Aesculin in Wasser oder in Alkoholen.

A (übernommen aus [33]): Bei gleich-andauernder Bestrahlung in Ethanol tritt eine deutlich stärkere Fluoreszenzlöschung auf als in Wasser.

B: Die Fluoreszenzlöschung ist auch anhand des dünn-schicht-chromatographischen Vergleichs (15 Ethylacetat : 3 Methanol : 2 Wasser, (v/v/v)) erkennbar und gilt ebenfalls für die Bestrahlung in 2-Propanol, 1-Propanol und Methanol. Nur in Alkoholen auftretende Produktbanden mit überwiegenderem Fluoreszenzverlust sind deutlich erkennbar.

Die Versuche zur Photoreduktion von Benzophenon und zur Fluoreszenzlöschung von Aesculin eignen sich also zur didaktischen Erschließung folgender Phänomene und Prinzipien der Photochemie:

- Prozesse bei und nach Absorption eines Photons: Jablonski-Diagramm
- Quantenausbeuten und Konkurrenzreaktionen: Zeitliche Konkurrenz der verschiedenen Desaktivierungskanäle
- Fluoreszenz und Fluoreszenzlöschung
- Verfolgen des zeitlichen Reaktionsverlaufs
- Bestrahlungsintensität: Sie kann variiert werden durch den Abstand zur Lichtquelle
- Photochemie ist auch mit Sonnenlicht möglich
- Energietransfer: *Sensitizing* und *Quenching*
- Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Molekülstruktur: Unterschiedliche intermolekulare H-Atom-Donator-Qualitäten aufgrund stabilisierender Effekte; Prinzip der rascheren Reaktion zum stabileren Radikal-Intermediat
- Absorbanz bzw. Optische Dichte
- Umsatzverfolgung via UV-VIS-Spektroskopie
- Visualisierung der mittleren Verweilzeit in mikrostrukturierten Strömungsrohren

Außerdem werden durch die Nutzung des *low-cost*-Equipments die folgenden Konzepte praktisch-experimentell vertieft:

- Anregungswellenlängen in Abhängigkeit des Absorptionsvermögens
- Arbeiten mit LED-Lichtquellen
- Arbeiten unter Sauerstoffausschluss
- Arbeiten im Mikromaßstab

## 5.4 Teil 3 - Butyrophenon als Modellverbindung für durch Forschendes Lernen erschließbare weiterführende Konzepte der Photochemie - Radikalreaktionstypen und intra- vs. intermolekulare Konkurrenz

Die Photochemie von Butyrophenon (BTP) wurde bereits im fachwissenschaftlichen Teil dieser Arbeit behandelt; ihr Ausgangspunkt war jedoch der hiesige didaktische Kontext: Butyrophenon ist (als aromatisches Keton) bereits mittels UVA-Licht photochemisch anregbar, so dass es sich als Modellverbindung für die grundlegenden Photoreaktionsweisen von Carbonylverbindungen nach dem Muster der Norrish-Typ-II-Reaktion anbietet, für den Einsatz in Unterricht und Lehre in Hochschulen und gymnasialen Oberstufenkursen. Der Norrish-Typ-II-Prozess wird nach Kenntnis des Autors dieser Arbeit in den meisten sich mit organischer Photochemie befassenden Lehrbüchern behandelt <sup>[8,17,19–21,47,258,259,269]</sup>. Entsprechend wurden auch bereits Lehrexperimente sowohl für den schulischen <sup>[18]</sup> als auch hochschulischen <sup>[17,48]</sup> Kontext entwickelt und publiziert. Der Themenkreis der Norrish-Typ-II-Reaktionstypen war im weiteren Sinne Gegenstand chemiedidaktischer Veröffentlichungen für den Hochschulkontext <sup>[270–273]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Butyrophenon ebenfalls als Modellsubstanz gewählt, um eine aktuelle Variante eines Lehrexperiments zu entwickeln (als Weiterentwicklung der genannten literaturbekannten Experimente), das die intramolekulare Photoreaktivität von  $\gamma$ -C-H-Bindungen aufweisenden Ketonen zeigt. Die durch den Norrish-Typ-II-Prozess eingeleiteten Desaktivierungspfade (Fragmentierung und Yang-Cyclisierung) können durch Nutzung von modernen Lichtquellen, kostengünstigem Equipment und teilweise auf Mikromaßstabsansätzen basierend erschlossen werden.

Hinzu kommt, dass anhand dieser Modellverbindung auch weitere grundlegende Konzepte behandelt und vertieft werden können: Als interessante Facette des Reaktionsgeschehens tritt in Konkurrenz zum intramolekularen H-Atom-Transfer (HAT) ebenfalls intermolekularer HAT auf, dessen Verständnis im Rahmen dieser Arbeit gewonnen wurde (vgl. fachwissenschaftlicher Teil). Um dies didaktisch zu verwerten und der Lehre zugänglich zu machen, wurden von den experimentell und fachwissenschaftlich abgesicherten Aspekten jene herausgegriffen und didaktisch rekonstruiert, die die Zusammenhänge zeigen und dabei im Rahmen von Laborpraktika bzw. im Unterricht realisierbar sind. <sup>33</sup>

---

<sup>33</sup> Vor diesem Hintergrund werden Ergebnisse des fachwissenschaftlichen Teils im Folgenden insofern wiederholt, als dass sie hier im didaktischen Kontext zusammengefasst und geschlossen präsentiert sind.

#### 5.4.1 Didaktisch reduzierter Reaktionsmechanismus für den Einsatz an Hochschulen

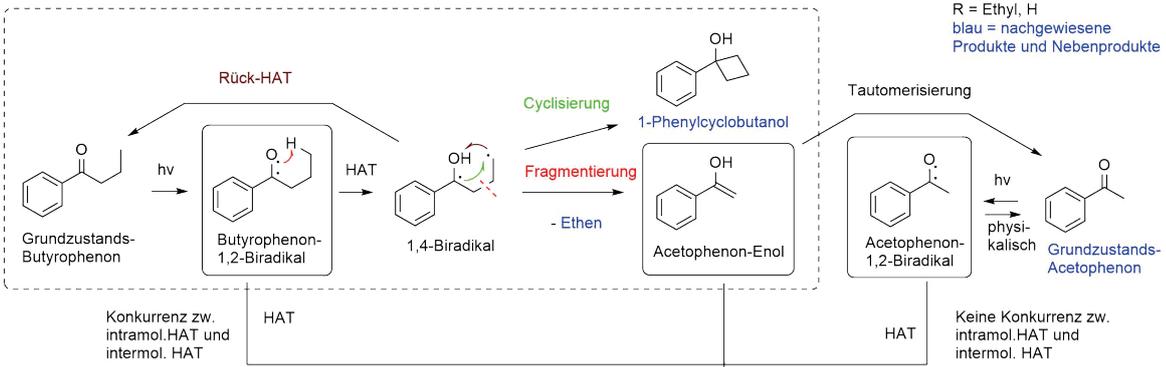
Der didaktisch reduzierte Reaktionsmechanismus (Reaktionsmodell) ist in Schema 32 dargestellt (vgl. auch den theoretischen Teil und die dortigen Referenzen). Das Schema ist wie folgt zweigeteilt:

Oben: Intramolekulare Schritte: Butyrophenon geht nach Anregung in den 1,2-biradikalischen Zustand über. Durch intramolekularen HAT bzw. Umlagerung reagiert das BTP-1,2-Biradikal zum BTP-1,4-Biradikal. Darauf folgen drei ebenfalls unimolekulare Desaktivierungsmöglichkeiten: Rück-HAT, Yang-Cyclisierung und v.a. Norrish-Typ-II-Fragmentierung zu Acetophenon-Enol (ACP-Enol) und Ethen. ACP-Enol tautomerisiert thermisch (unkatalysiert) auf der Sekunden- bis Minuten-Zeitskala<sup>[7,94]</sup> zu Acetophenon (ACP). Die Keto-Form ist thermodynamisch stabiler aufgrund der energetisch tieferen Lage der C=O-Doppelbindungssituation<sup>[41]</sup>. Da *de facto* keine Enolisierung im Gleichgewicht (GG) ausgehend von Acetophenon auftritt<sup>[94,131,132]</sup>, ist der Reaktionspfeil nur in eine Richtung führend gezeichnet. Acetophenon weist den gleichen Chromophor wie Butyrophenon auf und kann daher auch photochemisch angeregt werden. Findet es keinen ausreichend guten H-Donator in ausreichenden Konzentrationen im System vor, so kann es nur ohne Reaktion physikalisch desaktivieren (strahlungslos, strahlungsbehaftet, oder via Energietransfer)<sup>[8]</sup>.

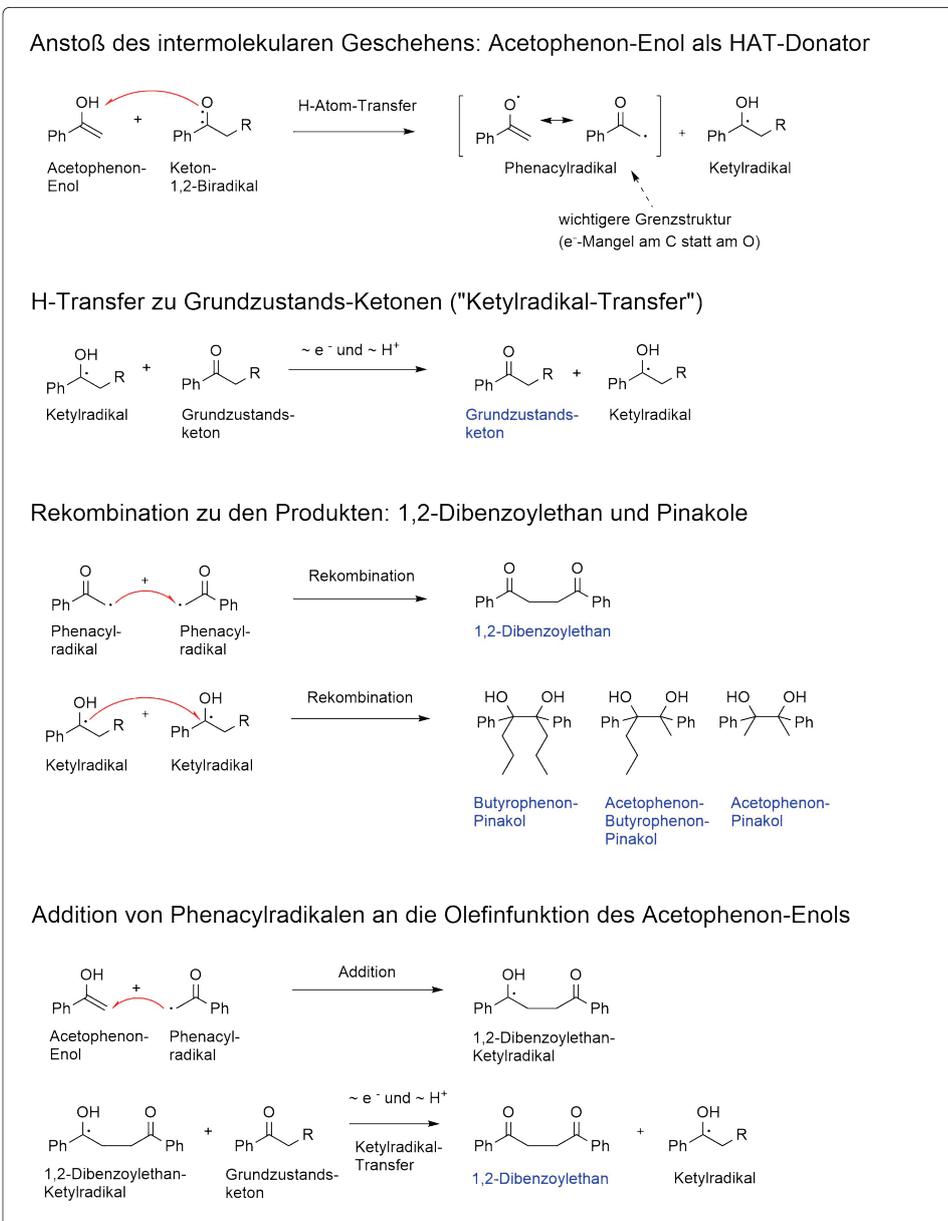
Unten: Intermolekulare Schritte: Da die radikalischen Prozesse auf Zeitskalen von  $10^7$  bis  $10^9$ -fach pro Sekunde ablaufen<sup>[53]</sup>, liegt Acetophenon aus Sicht der Radikal-Intermediate quasistationär in geringen Konzentrationen dauernd vor. Da ACP-Enol ein guter H-Donator ist, kann sowohl angeregtes Acetophenon als auch angeregtes Butyrophenon das am Sauerstoff gebundene H-Atom abstrahieren. Dabei werden die ACP-Enol-Äquivalente in Phenacylradikal (PAR)-Äquivalente (oxidierte Spezies) und die angeregten Ketone in Ketylradikale (reduzierte Spezies) überführt. Treffen Ketylradikale auf im Grundzustand vorliegende Ketone, so kann die Ketylradikal-Situation auf das Keton übertragen werden („Ketylradikal-Transfer“)<sup>34</sup>; dabei fällt die Donatorspezies in den Keton-Grundzustand zurück<sup>[21]</sup>. Grundzustands-Ketone sind die im System (abgesehen vom Lösemittel) meistvorliegende Spezies, so dass ein Aufeinandertreffen mit den Ketylradikalen wahrscheinlich ist. Ketylradikale können zur vollständigen Desaktivierung zu Pinakolen rekombinieren. Zwei Phenacylradikale können beim Aufeinandertreffen zu 1,2-Dibenzoylethan rekombinieren. Aufgrund der höheren Wahrscheinlichkeit der Begegnung mit einem ACP-Enol-Molekül ist es noch plausibler, dass die kurzlebigen PAR an die Doppelbindung von ACP-Enol-Spezies unter Ausbildung eines 1,2-Dibenzoylethan-Ketylradikals als C-C-Kupplungsspezies addieren. Anschließend kann die Ketylradikal-Situation (wie oben geschildert) durch Ketylradikal-Transfer auf eines der anwesenden Grundzustands-Ketone übertragen werden, wodurch 1,2-Dibenzoylethan entsteht.

<sup>34</sup> Der „Ketylradikal-Transfer auf Grundzustands-Ketone“ ist hier didaktisch reduziert als sukzessiver Transfer (1.) eines Elektrons und 2.) eines Protons aufgefasst bzw. präsentiert (vgl. theoretischen Teil S.28).

Intramolekulare Reaktionen



Intermolekulare Reaktionen



Schema 32: Für den Hochschuleinsatz vereinfachtes Reaktionsmodell bei Bestrahlung von Butyrophenon in Acetonitril. (Erläuterungen im Fließtext.)

#### 5.4.2 Experimente zur Photoumsetzung von Butyrophenon

Das Gesamtexperiment<sup>35</sup> (bestehend aus einem präparativen Ansatz und zusätzlichen Umsetzungen im Mikromaßstab) wurde für den Einsatz in der Hochschullehre entwickelt; hinsichtlich des apparativen und zeitlichen Aufwands und der nötigen manuellen Fertigkeiten der Lernenden sollte im Oberstufenkontext nur die Bestrahlung der Mikromaßstabsansätze (analog zur Benzophenon-Experimentalreihe aus Teil 2) durchgeführt werden. Generell gilt, dass das Experiment, je nach apparativer Ausstattung und dem zur Verfügung stehenden Zeitfenster, entweder im präparativen Labormaßstab (290 mL oder 100 mL in Borosilikat-Erlenmeyer- oder Einhalskolben) oder im Mikromaßstab (1 mL im HPLC-Vials) durchgeführt werden. Insbesondere das Mikromaßstabs-experiment eignet sich auch dazu, in die Unterrichtsform des Stationenlernens<sup>[274]</sup> eingebunden zu werden, angepasst an die Anforderungen eines Hochschulpraktikums. Im gymnasialen Oberstufenunterricht kann es entweder als Lehrerdemonstrationsexperiment oder durch die Schülerinnen und Schüler (SuS) selbst durchgeführt werden.

Zeitbedarf: **Das präparative Experiment** bedarf zum vollständigen Butyrophenon-Umsatz ca. 4 Stunden; mit Aufbau, Probennahme, Lösemittelabtrennung, Kristallisation und Aufräumen sollte also ein Laborpraktikumstag geplant werden. Bei Abtrennung des Lösemittels ohne Rotationsverdampfer über Nacht sollte das Experiment im Rahmen einer Praktikumswoche neben anderen Experimenten parallel betrieben werden. **Das Mikromaßstabsexperiment** dauert (bei bereits aufgebautem Setup der Einhausung) mit Pipettieren der Ansätze, Bestrahlung von Butyrophenon und von Acetophenon (jew. 10 min), gefolgt vom Probenauftrag auf die DC-Platte und der anschließenden Chromatographie ca. 60 min. Das Mikromaßstabsexperiment kann parallel zum präparativen Experiment durchgeführt werden; falls dazu nicht ausreichend viele Lichtquellen zur Verfügung stehen, kann zunächst das Mikromaßstabsexperiment, gefolgt vom präparativen Experiment, nachvollzogen werden (vgl. didaktisches Konzept des Forschenden Lernens auf S. 159).

Geräte, Materialien und Chemikalien: Die Experimente basieren auf dem in Teil 1 der „photochemischen Triade“ geschilderten *low-cost*-Equipment und auf den hier im Kapitel folgenden weiteren Ausführungen, insbesondere zur Bestrahlungsapparatur. Weiterhin wird benötigt: Ein Laborabzug oder eine vergleichbare, einem ausreichenden Luftwechsel unterliegende Einhausung, Erlenmeyerkolben, Stopfen, Luer-Lock-Spritzen oder ähnliches, fluoreszenzbeschichtete Dünnschichtchromatographie-Plättchen, eine große Kristallisierschale oder optional ein Rotationsverdampfer, Pipetten und laborübliches Glasgerät.

Chemikalien: Butyrophenon, Acetophenon, 1,2-Dibenzoylathan, Acetonitril (Qualität für die Chromatographie), Cyclohexan, Ethylacetat, Kaliumpermanganat, Ethanol, destilliertes Wasser, Iodmonobromid bzw. Iodmonobromid-Wasser (gesättigte Lösung in Wasser) und Schutzgas (Stickstoff oder Argon). Eine Auflistung der preislichen Größenordnungen und der Gefahren bzw. Sicherheitshinweisen der für die Lehrexperimente genutzten Chemikalien ist im Anhang enthalten (Tabelle 38 und Tabelle 39 auf S.259).

---

<sup>35</sup> Die Lehrversuchs-Experimentalprotokolle sind nicht im experimentellen Teil dieser Arbeit, sondern hier im didaktischen Kontext thematisiert bzw. geschlossen präsentiert. Dabei wurden teilweise Dopplungen in Kauf genommen.

Gefährdungsbeurteilung: Zunächst gilt, dass 1.) bei photochemischen Experimenten die ununterbrochene Tragepflicht von UV-intransparenten Schutzbrillen besteht, und 2.) im chemischen Labor bzw. auch im Chemiesaal eines Gymnasiums die folgende persönliche Schutzausrüstung anzuraten ist und im Folgenden als gegeben unterstellt wird: Schutzbrille, Laborkittel, geschlossenes Schuhwerk und Spritzschutzhandschuhe. Die von der verwendeten UV-Strahlung und der Möglichkeit der Peroxidbildung ausgehenden Gefahren und die sichere Beherrschung derselben sind jeweils ausführlich in den beiden bereits publizierten Artikeln <sup>[29,33]</sup> thematisiert; bei den hiesigen auf Butyrophenon basierenden Experimenten gilt das dort Gesagte analog. Eine Hauptgefährdung geht bei chemischen Umsetzungen und Aufarbeitungen bzw. Produktisolationen von den Eigenschaften der organischen Lösemittel aus: Betont sei die sehr leichte bzw. hohe Entzündbarkeit, die Möglichkeit der Bildung einer explosiven Atmosphäre, und die Giftigkeit und Gesundheitsschädlichkeit. Präparativ kann in einer Einhausung mit hohem Luftwechsel bei Raumtemperatur bestrahlt werden, wenn im Fall des Glasbruchs des Ansatzes die Lösung durch eine kleine Wanne aufgefangen werden kann. Die Säulenchromatographie und die Abtrennung der Lösemittel kann nur im Laborabzug vorgenommen werden. Hinsichtlich des Rotationsverdampfers gilt die entsprechende Betriebsanweisung vor Ort; es wird darauf hingewiesen, dass zum einen die Lösemitteldämpfe (inhalativ) und zum anderen die Möglichkeit der Implosion (v.a. beim Anlegen oder bei Wegnahme des Unterdrucks) die Hauptgefahren darstellen. Der Rotationsverdampfer sollte deshalb nicht offen-stehend, sondern entweder in einer (einem ausreichenden Luftwechsel unterliegenden) geschlossenen Einhausung, oder im Laborabzug bei geschlossenem Frontschieber betrieben werden. Der 0,05-molare Ansatz in Acetonitril ist eine verdünnte Lösung; die sich in sehr geringen Mengen von wenigen Milligramm bildenden Nebenkomponenten (im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärt) sind nicht alle vollständig toxikologisch charakterisiert, so dass die nötige Vorsicht des Umgangs bei Forschungsstoffen angeraten ist (Spritzschutzhandschuhe tragen). Die beiden Hauptkomponenten Butyrophenon und Acetophenon sind nicht ungefährlich, aber laborüblich und werden mitabgedeckt mit den Schutzmaßnahmen gegen Forschungsstoffe. Kleinstansätze mit 1 mL Gesamtvolumen sind ungefährlich und als im Rahmen der laborüblichen Bedingungen unproblematisch einzuordnen. Die Einwaage und die Präparation des Iodmonobromid-Wassers kann durch die Lernenden im Abzug mit Schutzbrille und Spritzschutzhandschuhen vorgenommen werden. Iodmonobromid ist ätzend (Augen, Haut) und weist eine Spezifische Zielorgan-Toxizität (einmalige Exposition) der Kategorie 3 auf <sup>[231]</sup>. Es ist jedoch ungefährlicher zu handhaben als das sehr flüchtige und inhalativ akut-toxische elementare Brom <sup>[231]</sup>, weshalb das Lehrexperiment unter Nutzung von Iodmonobromid entwickelt wurde. Schutzgas-Druckgasflaschen sollten möglichst außerhalb des Gebäudes angeschlossen sein, und andernfalls gegen Umfallen gesichert werden. Es ist darauf zu achten, dass nicht unbemerkt viel erstickendes Schutzgas ausströmt. Außerdem sei auf den Vorschlag der Nutzung kleiner Druckgasflaschen verwiesen <sup>[29]</sup>. Schließlich sei genannt, dass beim Arbeiten mit Spritzenkanülen die Gefahr besteht, sich zu stechen bzw. sich mit kontaminierten Kanülen zu stechen; es sollten deshalb Spritzenabwurfbehältnisse genutzt werden.

**Apparativer Aufbau:** Das Experiment kann, je nach der apparativen Ausstattung und dem zur Verfügung stehenden Zeitfenster, entweder im präparativen Labormaßstab (300 mL in Borosilikat-Erlenmeyerkolben oder -einhalskolben mit der Option des Auffangens der Gasphase in als Kolbenprober genutzten Spritzen) oder im Mikromaßstab (1 mL im HPLC-Vials) durchgeführt werden. (Das Experiment wurde in den Fällen des 300 mL- und des 1 mL-Ansatzes getestet.)

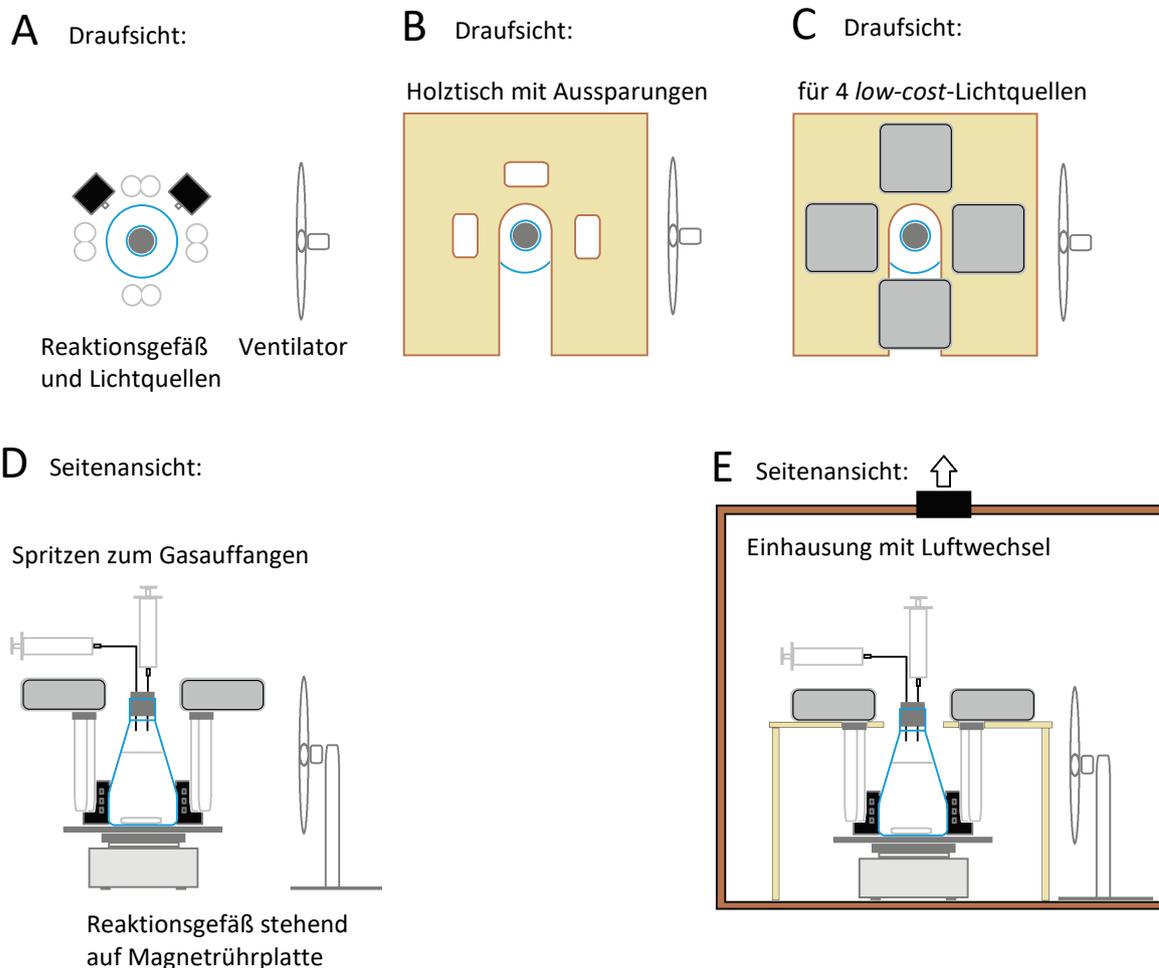


Abbildung 42: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Bestrahlung eines präparativen Ansatzes.

A: Draufsicht auf den mit einem Stopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben, umgeben von vier UVB-Röhrenlampen und zwei UVA-LED-Lichtquellen. Der danebenstehende Ventilator dient der Kühlung des Setups.

B: Draufsicht: Sie zeigt vorschlagsweise ein Holztischchen mit Aussparungen zur Positionierung der UVB-Lichtquellen.

C: Draufsicht: Die Aussparungen sind nun von den von oben daraufgelegten UVB-Lichtquellen verdeckt.

D: Seitliche Ansicht: Der Erlenmeyerkolben steht auf einer Plastikplatte und enthält einen Magnetrührer. Auf der Platte sind die UVA-LED-Lichtquellen positioniert. Darunter steht ein Magnetrührer. Der Stopfen ist von zwei Spritzenkanülen durchstoßen, welche jeweils mit 50 mL-Luer-Lock-Spritzen verschlossen sind zum Druckausgleich bzw. Auffangen der Gasphase. Eine Spritzenkanüle ist länger als die andere, da sie anfangs (vor dem Höherziehen) in die Edukt-Lösung eingetaucht war zum Spülen mit Schutzgas.

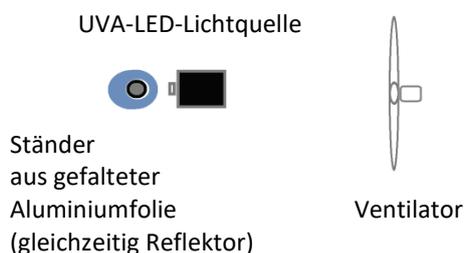
E: Seitliche Ansicht von vorne: Der sich in der (einem Luftwechsel unterliegenden) Einhausung befindende Gesamtaufbau inkl. das die UVB-Röhren-*low-cost*-Lampen tragende Holztischchen ist gezeigt.

Die limitierenden Faktoren bei der Wahl der Ansatzgröße sind die zur Verfügung stehenden Lichtquellen und Einhausungen bzw. die resultierende Bestrahlungsdauer. 300 mL-Ansätze wurden in den Testversuchen unter Verwendung von zwei UVA-LED-Lichtquellen (käuflich erhältlich) und von vier UVB-Röhrenlampen (vgl. *low-cost*-Equipment) für vier Stunden bestrahlt, um einen vollständigen Butyrophenon-Umsatz zu erzielen; dabei wurden die insgesamt sechs Lampen wie in Abbildung 42 gezeigt um das Reaktionsgefäß angeordnet, und während der Bestrahlung zusammen mit dem

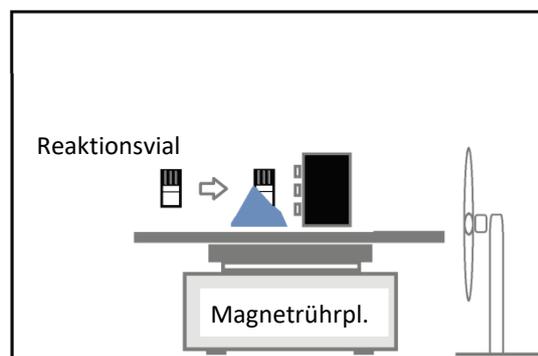
Ansatz durch einen Ventilator gekühlt. Da das Zeitfenster von vier Stunden relativ lange ist und dabei zur vollständigen Umsetzung sechs Lichtquellen benötigt werden, eignet sich der 300 mL-Maßstab v.a. für Hochschulpraktika: Studierende können den Versuch an verschiedenen Tagen durchführen, so dass ein Apparate-Setup ausreicht (Stationenlernen). Optional bietet sich der präparative Ansatz auch an als Lehrerdemonstrationsexperiment in Leistungskurs-Schülerprojekten (mit einem ganzen Tag als Zeithorizont) an Schulen mit gut ausgestatteten Chemiesammlungen (Rotationsverdampfer). Das Experiment kann zeitlich parallel bzw. ergänzend zum theoretischen Unterricht durchgeführt werden.

Der Vorteil des 1 mL-Mikromaßstabs (Abbildung 43) ist hingegen, dass unter Verwendung nur einer UVA-LED-Lichtquelle während nur 10 min ein vollständiger Butyrophenon-Umsatz erzielt werden kann, so dass mit nur einer Lichtquelle sukzessive mehrere Ansätze hintereinander bestrahlt werden können. Anschließend kann die Reaktionsmischung dünnschichtchromatographisch untersucht werden. Aufgrund beider Aspekte eignet sich diese Variante als Schülerexperiment für das Gymnasium, wobei auf die präparative 1,2-Dibenzoylathan-Darstellung und auf den Ethen-Nachweis verzichtet wird.

### A Draufsicht:



### B Seitenansicht:



„Einhausung“ aus Pappe  
(vgl. *low-cost-Equipment*)

Abbildung 43: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Bestrahlung eines Mikromaßstabsansatzes.

A: Draufsicht: Die UVA-LED-Lichtquelle ist in ca. 1,5 cm Abstand neben dem Reaktionsvial positioniert, das in einem gefalteten Aluminiumfolienständer steht (gleichzeitiger Reflektor). Die LEDs und auch das Reaktionsvolumen befinden sich auf etwa gleicher Höhe. Während der kurzen Bestrahlungszeit von max. 10 min kann auch ohne Ventilator gearbeitet werden.

B: Seitenansicht: Das Setup ist auf einer Magnetrührplatte aufgebaut, und befindet sich innerhalb einer Einhausung oder Abdeckung, bspw. aus einfacher schwarzer Pappe (vgl. *low-cost-Equipment* S.126). Ein Luftwechsel ist bei dem sehr kleinen Reaktionsvolumen von 1 mL und der kurzen Bestrahlungszeit von max. 10 min nicht notwendig.

Ein gangbarer Mittelweg kann ein 100 mL-Ansatz sein; die noch geringeren resultierenden Mengen an gebildetem Ethen und 1,2-Dibenzoylathan machen die experimentelle Durchführung des Nachweises bzw. der Isolation jedoch schwieriger, weshalb diese Option im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter ausgearbeitet worden ist. Jedoch wurde in einem 100 mL-Borosilikat-Einhalskolben überprüft, dass Butyrophenon bei einer Bestrahlung mit nur einer UVA-LED-Quelle nach 2,5 h teilweise, und nach 5,5 h vollständig umgesetzt wurde (A13-03-17 inkl. DC); der Ethen-Nachweis gelang ebenfalls (siehe unten).

Versuchsdurchführung - präparativer Ansatz: Butyrophenon (0,05 M bzw. 2,25 mL in 300 mL ACN) wird in einem Borosilikat-300 mL-Einhalskolben vorgelegt und mit einem Gummistopfen, welcher mit zwei Spritzenkanülen (eine lange Kanüle als Eingang und eine kurze Kanüle als Ausgang) durchstochen ist, verschlossen. Durch Einleiten von Schutzgas (mit dem *low-cost*-Equipment, vgl. S.126) für 3 min unter Rühren werden vormals gelöste Gase durch Schutzgas verdrängt; der Schutzgas-Volumenstrom wird derart gewählt, dass heftiges „Blubbern“ auftritt, aber nicht so stark, dass Lösung nach außen tritt. Danach werden beide Kanülen rasch verschlossen mit zwei noch nicht aufgezogenen 50 mL-Spritzen, die als *low-cost*-Kolbenprober zum Auffangen des Ethens dienen werden. Der verschlossene Ansatz wird dem sich in der (verschließbaren und einem Luftwechsel unterliegenden) Einhausung befindenden Gesamtsetup wie in Abbildung 42 gezeigt hinzugefügt. Mittels vierer UVB-Röhrenlampen (Abstand ca. 1 cm zum Erlenmeyerkolben) und zweier UVA-LED-Lampen (Abstand ca. 1 cm zum Erlenmeyerkolben) wird er für 4 h unter Ventilator Kühlung bestrahlt.

Ethen-Nachweis: Der präparative Ansatz ist mit zwei Spritzen verschlossen, deren Stempel sich bei der sukzessiven Gasentwicklung während der Bestrahlung herausdrücken; nach Bestrahlungsende wird als erstes die Gasphase untersucht: Durch vorsichtiges einmaliges „Hin- und Herspülen“ der Gasphase von einer Spritze in die andere (im noch verschlossenen Ansatz) wird diese durchmischt und homogenisiert. Danach wird eine Spritze komplett entleert, so dass die andere Spritze gefüllt ist. Die gefüllte Spritze wird mit einem Luer-Lock-Hahn (oder anders) verschlossen und vom Ansatz getrennt (Abbildung 44A). Durch rasches Öffnen, Hineingeben von mehreren Tropfen Iodmonobromid-Wasser (die Spezifikationen sind angegeben unter Abbildung 44) in die Spritze, Verschließen und Schütteln wird Iodmonobromid-Wasser durch das in der Gasphase enthaltene Ethen rasch entfärbt durch Addition des Interhalogens an die C-C-Doppelbindung<sup>[275-278]</sup> (Abbildung 44B). Dies ist analog<sup>[279]</sup> zur Addition von Br<sub>2</sub>, jedoch ist die Handhabung ungefährlicher<sup>[275]</sup> und deshalb geeigneter für ein Lehrexperiment. Schütteln der Iodmonobromid-Lösung in einer mit Luft gefüllten Spritze als Referenz führt nicht zur Entfärbung.

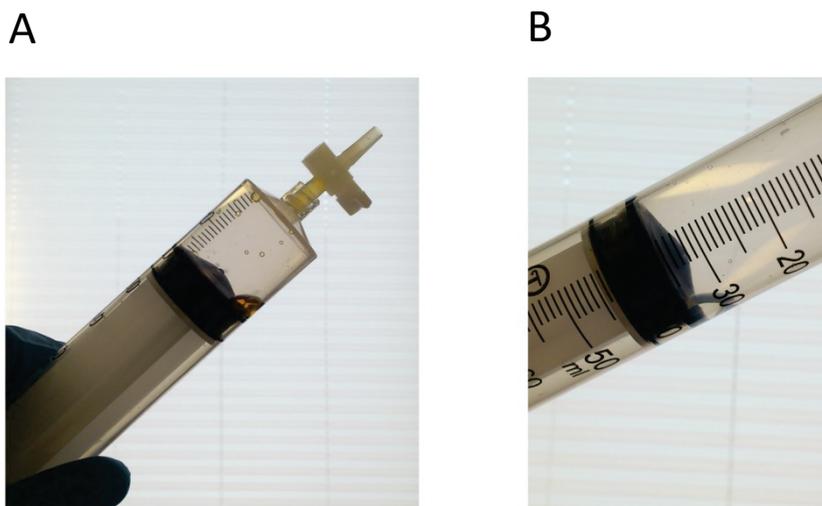


Abbildung 44: Olefinfunktion-Nachweis in der Gasphase durch Entfärbung von Iodmonobromid-Wasser.  
A: 0,5 mL Iodmonobromid-Wasser werden zügig in die mit der Spritze aufgefangene Gasphase pipettiert; die Spritze kann mit einem Luer-Lock-Hahn rasch geöffnet und verschlossen werden.  
B: Nach heftigem Schütteln in der verschlossenen Spritze wurden die Tropfen entfärbt.  
Zusammensetzung des Iodmonobromid -Wassers: 40 mg IBr in 10 mL bidest.H<sub>2</sub>O.  
(Unter der gesättigten Lösung ist ein IBr-Bodensatz vorhanden.)

Von der Reaktionslösung wird 1 mL als Probe entnommen (Abbildung 45A). In Abhängigkeit davon, ob ein Rotationsverdampfer zur Verfügung steht, kann in zwei Varianten weiterverfahren werden:

#### Variante 1:

Mit dem Rotationverdampfer wird das Lösemittel in einem dazu ausgelegten 500 mL-Einhalokolben unter reduziertem Druck abgetrennt (60°C, sukzessive bis 130 mbar). Man erhält ca. 1,5 mL eines stark nach Acetophenon riechenden, gelblichen und viskos-flüssigen Rückstands. Der Rückstand wird in ein kleines verschließbares Glasgefäß überführt und während mehrerer Tage stehen gelassen (Abbildung 45B,D). Er verfärbt sich dunkler, und es kommt zur Präzipitation bzw. Kristallbildung, bestehend aus v.a. 1,2-Dibenzoylathan; 1,2-Dibenzoylathan ist nach Acetophenon die mengenmäßig „zweite Hauptkomponente“ der Produktmischung. Nach Abtrennung des Überstands (Pipette) sind die Kristalle gut sichtbar, aber leicht gelblich gefärbt (Abbildung 45C).

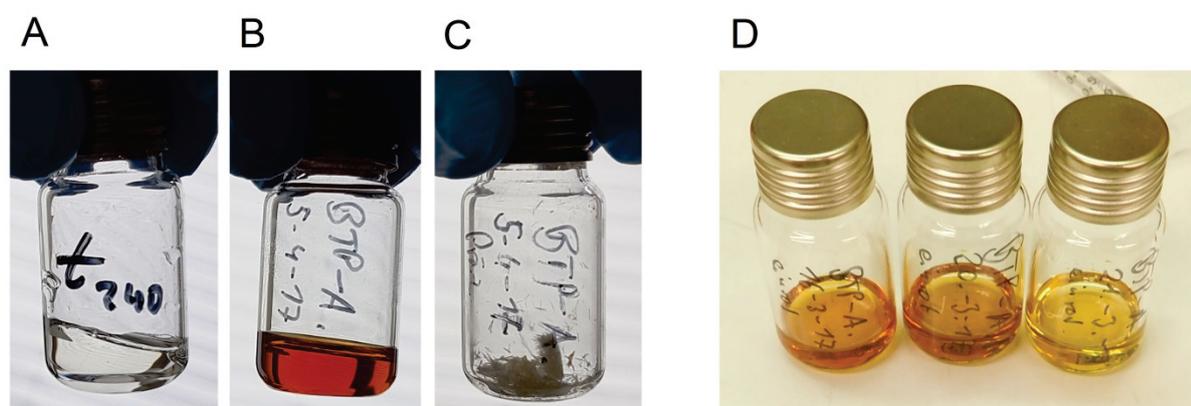


Abbildung 45: Verschiedene Proben von bestrahlten präparativen Butyrophenon-Ansätzen.

A: Probe der Reaktionsmischung in Acetonitril nach Bestrahlungsende.

B: Verfärbter, stark nach Acetophenon riechender Überstand.

C: Abgetrenntes Präzipitat aus 1,2-Dibenzoylathan.

D: Vergleich einer frisch-erhaltenen Lösung (rechts) und nach einem Tag gedunkelten Lösungen (links und mittig), erzeugt durch mehrfaches Reproduzieren des Ansatzes.

Ein sehr kleiner Teil des Präzipitats wird in 1 mL ACN gelöst; vom Überstand werden 5  $\mu$ L in 1 mL ACN pipettiert und durchmischt. Alle drei Proben (1 mL der bestrahlten Reaktionslösung, Überstand in 1 mL ACN, und Präzipitat in 1 mL ACN) werden auf eine Dünnschichtchromatographieplatte (5x10 cm DC-Platten, Kieselgel 60, beschichtet mit Fluoreszenzindikator F<sub>254</sub>) getüpfelt bzw. pipettiert und unter Nutzung einer flüssigen Phase, bestehend aus Cyclohexan 80% : Ethylacetat 20% (v/v), chromatographiert, zusammen mit käuflich erworbenen Referenzen (ebenfalls 0,05 M in ACN gelöst) (Abbildung 46).

Die Bestrahlung des Ansatzes kann optional auch zur Probennahme vor vollständigem Umsatz unterbrochen werden; dies ist geschehen (nach 2,5 h Bestrahlung) zur Überprüfung mittels zweidimensionaler Dünnschichtchromatographie (2D-DC), dass keine weiteren gut sichtbaren Komponenten enthalten sind und zurückgehalten werden bzw. ko-eluierten (Abbildung 46). Nach Probennahme ist wieder kurz mit Schutzgas zu spülen und das Experiment fortzusetzen. Die Unterbrechung des präparativen Ansatzes wird nicht nahegelegt, da dann viel Gasphase verloren geht und der Ethen-Nachweis aufgrund zu geringer Mengen wahrscheinlich nicht gelingen wird. Stattdessen bieten sich die Experimente im Mikromaßstab dazu an (analog zum Benzophenon-Modellreaktions-Themenkreis), unterschiedlich lange bestrahlt (minutenweise) und dünnschichtchromatographisch untersucht zu werden.

Man erkennt zum einen, dass Butyrophenon nach 2,5 h schon zu über 50% umgesetzt ist, da der Fleck weniger intensiv ist als jener des gebildeten Acetophenons. Zum anderen fällt auf, dass nach 4 h Bestrahlung kein Butyrophenon-Fleck erkennbar ist; die Probe der Reaktionsmischung liefert ein vergleichbares Bild wie die Probe des Überstands: Acetophenon- und 1,2-Dibenzoylathan-Flecken sind gut erkennbar. Die Probe des Präzipitats zeigt nur einen zum 1,2-Dibenzoylathan passenden Fleck; somit wird klar, dass 1,2-Dibenzoylathan präzipitiert ist, jedoch ist ein Teil noch im Überstand enthalten (Löslichkeitsprodukt).

Das Paradigma der Norrish-Typ-II-Reaktion lässt auch die Bildung des Yang-Cyclisierungsprodukts 1-Phenylcyclobutanol erwarten. Es weist aber keinen unter der DC-Kammerlampe gut absorbierenden Chromophor auf, sondern nur einen Phenylring, so dass es mit dem bloßen Auge nicht erkennbar ist. Deshalb wird die DC-Platte (nach dem Fotografieren) mit verdünnter Kaliumpermanganat-Lösung (Spezifikationen angegeben unter Abbildung 46) angefärbt zum Identifizieren des 1-Phenylcyclobutanol: Alkohole können von  $\text{KMnO}_4$  oxidiert werden<sup>[280,281]</sup>, wobei  $\text{KMnO}_4$  reduziert wird und die DC-Platte an dieser Stelle dann die violette Farbe verliert. Anhand einer käuflich erworbenen 1-Phenylcyclobutanol-Referenz können die weißlichen bzw. helleren Banden der Reaktionsmischungs-Probe und der Überstands-Probe dem Yang-Produkt zugeordnet werden. Da die 1-Phenylcyclobutanol-Referenz teuer und schwierig erhältlich ist, ist der Nachweis hier exemplarisch gezeigt und kann in der Lehre ohne Kauf einer 1-Phenylcyclobutanol-Referenz anhand eines Vergleichs mit Abbildung 46 erbracht werden.

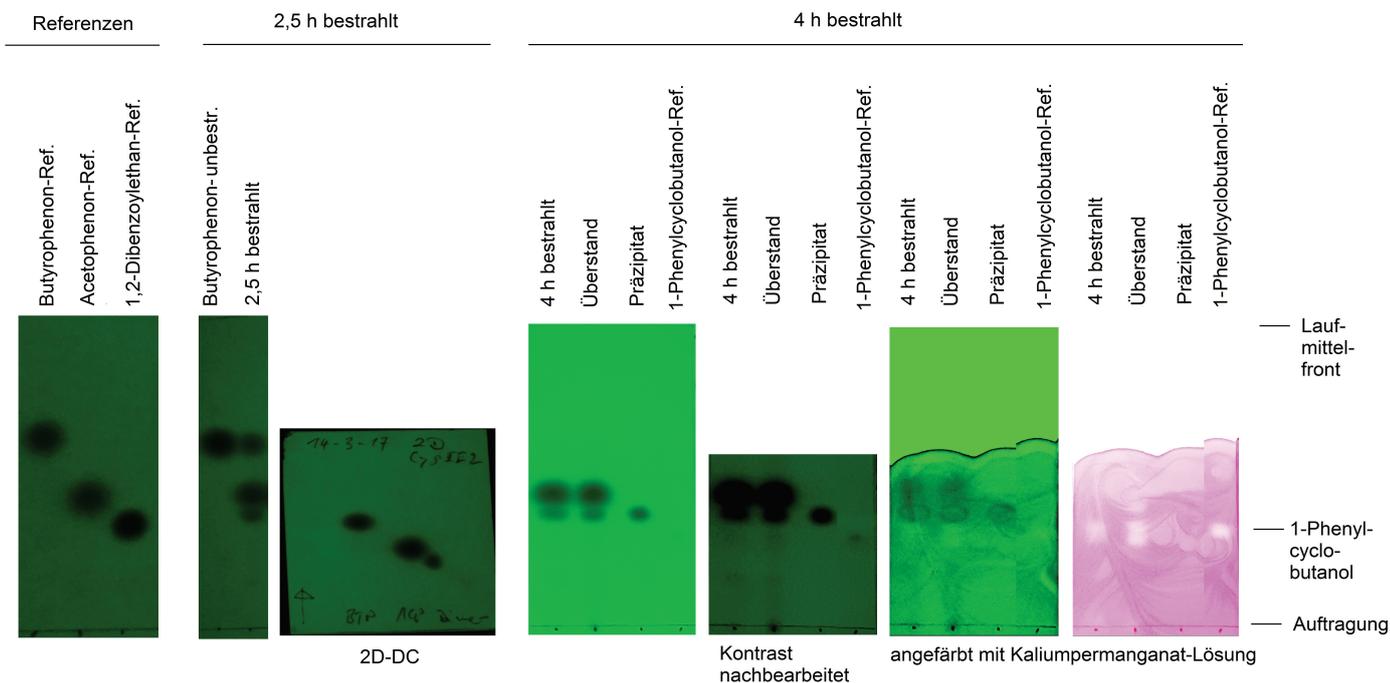


Abbildung 46: Dünnschichtchromatographie zur Untersuchung des Butyrophenon-Systems im präparativen Ansatz.

Es wurde jeweils 1  $\mu\text{L}$  in jeder *lane* aufgetragen.

Alle angesetzten Lösungen waren 0,05 M vor der Bestrahlung bzw. sind unbestrahlte Referenz- oder Eduktlösungen; Ausnahmen sind 1-Phenylcyclobutanol und das 1,2-Dibenzoylathan-Präzipitat: Es wurde jew. ein sehr kleiner Krümel in 1 mL ACN gelöst.

Alle Bilder wurden mit unterschiedlichen Kontrasteinstellungen aufgenommen oder nachträglich bearbeitet. Sie wurden in vergleichbare Größen hinsichtlich Auftragungslinie und Laufmittelfront skaliert. Teilweise sind Ausschnitte von DC-Fotos gezeigt.

Die 2D-DC des 2,5 h-bestrahlten Ansatzes unterliegt ihrer eigenen Logik: Auftragungspunkt und jew. Laufmittelfront sind nicht gezeigt; chromatographiert wurde jeweils mittels Cyclohexan 80% : Ethylacetat 20% (v/v).

Zusammensetzung der Kaliumpermanganat-Stammlösung (in Anlehnung an<sup>[281]</sup>): Kaliumpermanganat (5 g), Kaliumcarbonat (33,33 g), 5%ige Natriumhydroxid-Lösung (8,33 mL), 500 mL bidestilliertes Wasser. Diese Stammlösung wurde für die Anfärbung der Butyrophenon-Photoproduktmischung um den Faktor 5 mit bidestilliertem Wasser verdünnt.

Variante 2:

Bei Nichtvorhandensein eines Rotationsverdampfers bietet sich die folgende präparative Vorgehensweise an: Nach Probennahme wird die Reaktionsmischung in einer großen Kristallisierschale während mehrerer Tage verdampft (Abbildung 47A). Der Rückstand wird zweimal (jeweils in ca. 20 mL Ethylacetat) vollständig gelöst, und das Ethylacetat wird wieder verdampft, um dabei Acetophenon-Reste mit zu entfernen. Sobald kein Acetophenon-Geruch mehr auftritt, ist es näherungsweise abgetrennt worden. Der Rückstand wird ein drittes Mal in 20 mL Ethylacetat gelöst; die Kristallisierschale wird möglichst eben positioniert. Sobald die Kristallisation des 1,2-Dibenzoylthans nennenswert stattgefunden hat, wird die Schale mit dem noch feuchten Inhalt schräg gestellt und der zusammenfließende Überstand mit der Pipette entfernt. Er enthält das Gros der Nebenprodukte, das somit (noch in Ethylacetat verbleibend) abgetrennt wird. Der Kristalle werden rasch mit wenig kaltem Ethanol gewaschen (Pipette!). Man erhält weißlich bis farblose 1,2-Dibenzoylthan-Kristalle (Abbildung 47B); sie sind reiner als jene unter Variante 1 erhaltene, da sowohl Acetophenon als auch anderen Komponenten erst gründlicher abgereichert wurden, bevor Kristallisation eintrat.

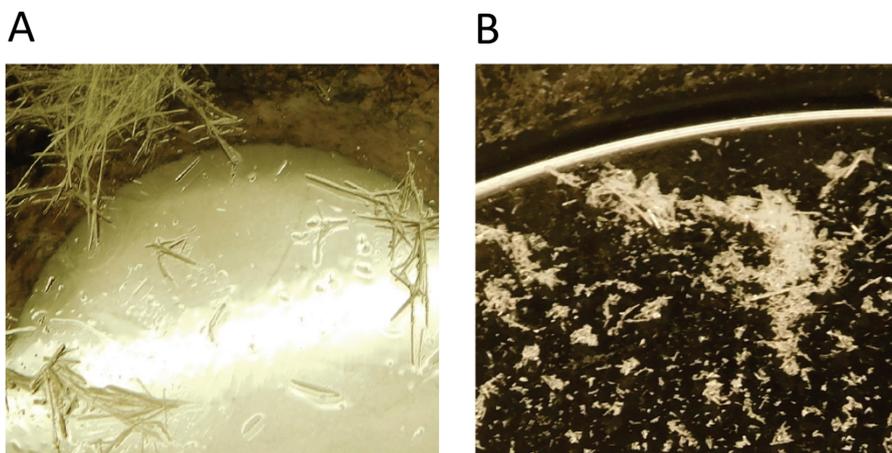


Abbildung 47: Isolation von 1,2-Dibenzoylthan.

A: 1,2-Dibenzoylthan-Kristalle nach Abtrennen des Acetophenons durch Verdampfen in einer Kristallisierschale.

B: 1,2-Dibenzoylthan-Kristalle nach Abtrennen des die Nebenkomponenten hauptsächlich enthaltenden Überstands und nach kurzem Waschen mit kühlem Ethanol.

Die dünnschichtchromatographische Untersuchung gestaltet sich vergleichbar wie bei Variante 1, nur dass keine Überstand-Probe zur Verfügung steht, da das Acetophenon verdampft ist.

Optional: Die erhaltenen Kristalle können in Abhängigkeit der verfügbaren Ressourcen charakterisiert werden: Durch spektroskopische Methoden (NMR, MS, IR, UV-VIS, und Röntgendiffraktometrie, vgl. S.186 ff. im experimentellen Teil), Schmelzpunktbestimmung (Literaturwerte: 142-144°C<sup>[282]</sup>, 144-148°C<sup>[283]</sup>, 145-149°C<sup>[284]</sup> bzw. 145-150°C<sup>[17]</sup>) oder Anfärbung (Derivatisierung) auf DC-Platten mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung in Ethanol (Keto-Gruppen-spezifisches Reagenz)<sup>[279,280,285]</sup>.

Optional: Bei Vorhandensein einer (Flash)-Chromatographieanlage können die Kristalle zuvor weiter aufgereinigt werden, so dass farblose Kristalle erhalten werden. Alternativ können sie mehrfach aus Ethylacetat umkristallisiert werden.

Versuchsdurchführung - Mikromaßstabsansatz:

Zum Einstieg in das Thema der Photoreaktionen von Butyrophenon, bei nur kurzen zur Verfügung stehenden Zeitfenstern, oder beim Vorhandensein von nur einer UVA-LED-Lichtquelle bietet sich die vereinfachte Version des Experiments im Mikromaßstab an. Alternativ kann es ergänzend zum präparativen Experiment genutzt werden (vgl. das didaktische Konzept des Forschenden Lernens, siehe S.159). Für den schulischen Kontext eignet sich nur (wie erwähnt, siehe oben) das Mikromaßstabsexperiment. Dazu wird 1 mL einer 0,05-molare Butyrophenon-Lösung in einem Borosilikat-Vial mit Kleinstmagnettrührer zunächst mit Schutzgas gespült: Eine Spritzenkanüle dient als Eingang und ist in der Lösung positioniert, die andere als Ausgang ohne Kontakt zur flüssigen Phase (vgl. *low-cost-Equipment*, S.126). Das Vial wird in einen selbstgefalteten Aluminiumfolien-Ständer positioniert, der über einem Magnettrührer in einer Einhausung oder in einer vergleichbar wirksamen Abschirmung steht (Abbildung 43). Die UVA-LED-Lichtquelle wird in 1 cm Abstand zum Vial positioniert und der Ansatz für 10 min bestrahlt. (Der Aluminium-Ständer dient gleichzeitig als Reflektor von durch das Reaktionsvolumen nicht absorbiertem Licht.) Da bei diesen hohen Lichtintensitätsbedingungen viel Wärme im Reaktionsvolumen entsteht, wird der Aufbau mit einem kleinen Ventilator gekühlt (vgl. *low-cost-Equipment*). Dergleichen kann mit einer 0,05-molaren Acetophenon-Referenz verfahren werden. Beide unbestrahlten Lösungen bzw. bestrahlten Lösungen werden analog zur Dünnschichtchromatographie beim präparativen Ansatz behandelt (Abbildung 46). Das gilt insbesondere auch für den dort beschriebenen Nachweis des 1-Phenylcyclobutanols durch Anfärben mit der Kaliumpermanganat-Lösung und für die Möglichkeit einer 2D-DC. Zusätzlich bieten sich die Mikromaßstabsansätze falls gewünscht an, um verschiedene Vials unterschiedlich lange zu bestrahlen, bspw. in Zeitschritten von 0, 2, 4, 6, 8 und 10 min.

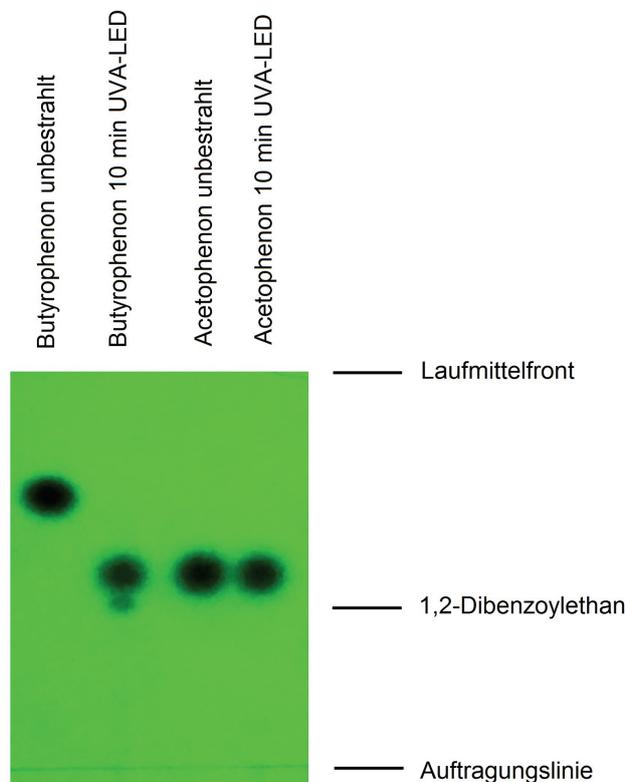


Abbildung 48: Dünnschichtchromatographische Untersuchung der Mikromaßstabsansätze. Es wurde jeweils 1 µL in jeder *lane* aufgetragen. Alle angesetzten Lösungen waren 0,05 M vor der Bestrahlung bzw. sind unbestrahlte Referenz- oder Eduktlösungen. (Der Kontrast wurde nachbearbeitet.)

Optionale Verfolgung des Umsatzes mittels HPLC:

Da einerseits weder BTP-Pinakol noch ACP-BTP-Pinakol käuflich erhältlich ist (zum Aufstocken bei HPLC-Messungen) und andererseits die HPLC-Trennung aufwändig ist (und im Rahmen dieser Arbeit mit einem Säulentandem gelang), wird Abstand davon genommen, die zeitlich mittels HPLC aufgelöste Butyrophenon-Umsetzung als Inhalt des Lehrversuchs pauschal zu empfehlen bzw. nahezu legen. Mit einer typischen RP-18-Säule (5  $\mu\text{m}$  Partikelgröße, 25 cm Länge) kann die in Abbildung 51 auf S.151 gezeigte Trennleistung in etwa erzielt werden, was in der Hochschule bei Vorhandensein der entsprechenden zeitlichen und apparativen Ressourcen im Rahmen einer Verzahnung von Synthese-Laborpraktika und Instrumenteller Analytik-Praktika optional vorgenommen werden kann. Die Lernenden könnten dann ähnliche Beobachtungen machen, auswerten und interpretieren, wie sie im fachwissenschaftlichen Teil dieser Arbeit (vgl. S.51 ff.) diskutiert wurden. Ein exemplarischer Komponentensignal-Zeit-Verlauf ist in Abbildung 49 gezeigt. Der zeitliche Versatz der Pinakolbildung, der den Kern des mechanistischen intermolekularen Geschehens (auch nach der didaktischen Reduktion) widerspiegelt, ist dann ebenfalls beobachtbar.

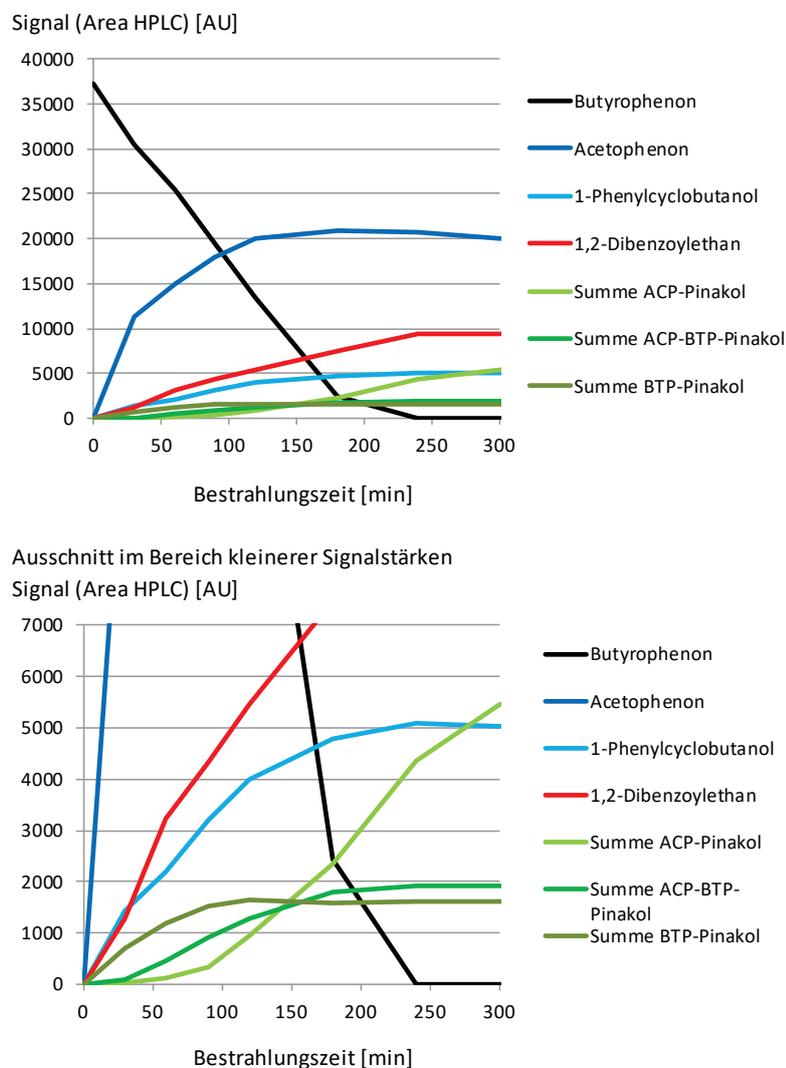


Abbildung 49: Verfolgung des Umsatzes durch HPLC-Messungen anhand unterschiedlich-lange bestrahlter Proben, gezeigt am Beispiel eines präparativen Ansatzes.

(Die Abbildung ist weitestgehend gedoppelt mit Abbildung 13 im fachwissenschaftlichen Teil auf S.54.)

Oben: Auftragung der Signalintensitäten aller hier betrachteten Komponenten gegen die Bestrahlungsdauer.

Unten: Vergrößerter Ausschnitt, um die Minderkomponentensignale gut erkennen zu können. Der Übergang des Butyrophenon-Systems in das Acetophenon-System bzw. der zeitliche Versatz der Pinakolbildung wird deutlich.

Optionale Lehr-Lern-Sequenz zum Nachweis des ausbleibenden Einbaus von isotopenmarkierten Reaktionspartnern in gebildetes 1,2-Dibenzoylathan:

Eine weitere didaktische Verwertung der Ergebnisse dieser Arbeit ist bei Vorhandensein massenspektrometrischer Analytik mit APCI- oder ESI-Ionisation die folgende Möglichkeit, eines der im fachwissenschaftlichen Teil geschilderten Einbauexperimente (vgl. S.85 ff.) in das organisch-chemische Hochschulpraktikum zu integrieren. Im fachwissenschaftlichen Teil dieser Arbeit dienen die Einbauexperimente isotopenmarkierter Spezies dazu, zwischen den zwei denkbaren HAT-Donatoren unterscheiden zu können. Grundzustands-Ketone könnten *a priori* betrachtet werden als  $\alpha$ -C-HAT-Donatoren, und Acetophenon-Enol könnte als O-HAT-Donator fungieren (vgl. S.20 ff.). Die Nutzung von isotopenmarkierten Spezies bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie<sup>[41,286]</sup> kann anhand dieses Beispiels in die Lehre integriert werden. Die Beobachtungen sind trotz der vorgenommenen didaktischen Reduktion konsistent mit dem vereinfachten mechanistischen Modell. Dazu wird die in Abbildung 50 gezeigte Lehr-Lern-Sequenz vorgeschlagen. Der geschätzte Zeitbedarf ist jeweils unter den einzelnen Teilen der Sequenz angegeben.

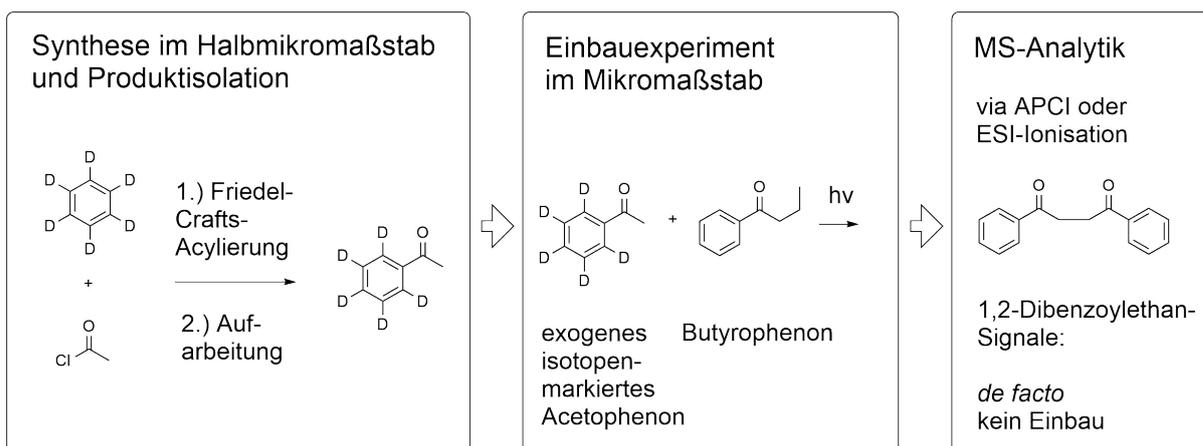


Abbildung 50: Schematische Darstellung der Lehr-Lern-Sequenz aus Produktsynthese und -isolation, photochemischem Einbauexperiment durch Zusatz der synthetisierten isotopenmarkierten Spezies und MS-Analytik.

Geräte, Materialien und Chemikalien: UVA-LED-Lichtquelle, MS-APCI- oder MS-ESI-Messmöglichkeit, optional Rotationsverdampfer, optional Flash-Chromatographie-Gerät (mit UV-VIS-Detektor und 24-Gramm-Normalphase-Säule), optional analytische HPLC (mit RP-18-Säule), 100 mL-Rundkolben, Stopfen, Magnetrührer und -platte, Spritzen und Kanülen, HPLC-Borosilikat-Vials, große Kristallisierschale, Trichter und Filter, Scheidetrichter, Bechergläser, u.a. übliches Gerät organisch-chemischer Praktika.

Chemikalien: 6-fach-deutertes Benzol (<sup>2</sup>H<sub>6</sub>-Benzol, NMR-Lösemittel), Essigsäurechlorid, wasserfreies Aluminiumtrichlorid, Butyrophenon, Kaliumcarbonat, Acetonitril (Qualität für die Chromatographie), Cyclohexan, Ethylacetat, 1,2-Dichlorethan, Eis.

Gefährdungsbeurteilung: Essigsäurechlorid ist eine sehr flüchtige und stark ätzende Flüssigkeit (Salzsäurebildung). Deutertes Benzol ist wie das krebserzeugende „normale“ Benzol aufzufassen. Bei der Friedel-Crafts-Umsetzung werden weißliche Salzsäuredämpfe frei. Obwohl nur im Mikromaßstab mit geringen Mengen gearbeitet wird, ist das Verrichten aller Arbeitsschritte in einem den

laborüblichen Luftwechsellnormen unterliegenden Abzug zwingend nötig. Schutzbrille, Kittel und Spritzschutzhandschuhe sind zu tragen. Beim händigen Auffangen von Fraktionen aus der HPLC ist darauf zu achten, dass keine Lösemitteldämpfe (Methanol) eingeatmet werden. Eine Punktabsaugung oder eine ähnlich wirksame Maßnahme sollte ergriffen werden; außerdem sind beim Auffangen Nitril-Spritzschutzhandschuhe zu tragen.

Versuchsdurchführungen: Friedel-Crafts-Acylierung: Zur Darstellung von 5-fach-deutertem und somit isotoopenmarkiertem Acetophenon<sup>36</sup>, wird die Friedel-Crafts-Acylierung als kostensparende und abgewandelte Halb-Mikromaßstabsvariante einer literaturbekannten Synthesevorschrift<sup>[279]</sup> durchgeführt (Abzug!): In einem 100 mL-Rundkolben wird 1,2-Dichlorethan (20 mL) unter Rühren zugegeben zu 7,93 g vorgelegtem wasserfreien Aluminiumtrichlorid (0,06 mol). Der Ansatz wird mit einem Stopfen, der mit Spritzenkanülen durchstoßen werden kann, oder mit einem Septum verschlossen und auf Eis gekühlt. Zwei Kanülen mit jeweils großem Innendurchmesser werden hindurch gestochen, um später bei Einsetzen der Reaktion einen Druckausgleich zu ermöglichen. Anschließend werden auf Eis langsam während 5 min 3,65 mL Essigsäurechlorid (0,0525 mol) mit einer zweiten Spritze bzw. Kanüle zugetropft. Danach werden 4,43 mL vollständig-deutertiertes Benzol (0,05 mol) auf Eis langsam und vorsichtig während 20 min zugetropft; eine Gasentwicklung ist auf Eis erkennbar und die Lösung wird sukzessive klar. Anschließend wird das Reaktionsgefäß langsam und vorsichtig (erst teilweise, dann vollständig) vom Eis entfernt: Die dabei heftiger ablaufende Reaktion zeigt sich durch starke Gasentwicklung, die bis zum Schäumen des Ansatzes zunehmen kann. Aus dem Kanülenausgang strömt weißlicher Salzsäure-Rauch. Man trägt Sorge, dass das Reaktionsgefäß im Fall des Schäumens wieder ein wenig Kontakt zum Eisbad bekommt. Nach Abklingen der Heftigkeit der Reaktion wird noch 90 min bei Raumtemperatur nachgerührt. (Diese Zeit kann auch verkürzt werden, da eine hohe Ausbeute nicht das primäre Ziel der Lehr-Lern-Sequenz ist. Alternativ kann der Ansatz auch verschlossen über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen werden.)

Aufarbeitung: Der Ansatz wird unter besonderer Vorsicht in ein Becherglas auf ca. 50 mL Eis gegossen und gut geschwenkt; das Becherglas befindet sich dabei wiederum ebenfalls in einem größeren Eisbad. Das weiße Präzipitat wird durch Filtration abgetrennt, und der Filter wird mit ca. 20 mL 1,2-Dichlorethan gewaschen, um gebildetes Acetophenon mittels 1,2-Dichlorethan abzutrennen und aufzufangen. Das Gemisch aus flüssigen Phasen (wässrige und organische) des Ansatzes hingegen wird im Scheidetrichter getrennt, und die wässrige Phase wird anschließend zweimal mit jew. ca. 25 mL 1,2-Dichlorethan gewaschen. Die das Acetophenon-Produkt enthaltende, organische Phase wird jeweils aufgefangen. Die vereinigten organischen Phasen (inkl. jener vom Filterwaschen) werden im Scheidetrichter mehrfach (jeweils mit 30 mL) gewaschen mit Wasser, 2%iger NaOH, 2%iger HCl, und schließlich wieder mit Wasser. Am Rotationsverdampfer (40°C Wasserbadtemperatur) wird das Lösemittel unter reduziertem Druck (sukzessive bis 120 mbar, dann 10 min auf 120 mbar halten) entfernt.

Trocknung und Aufreinigung des Produkts: Die Lösung wird in 40 mL 1,2-Dichlorethan gelöst und mit ausreichend Kaliumcarbonat unter Rühren (30 min) getrocknet. Nach Abtrennung aller festen Bestandteile durch Filtration wird das Lösemittel wieder am Rotationsverdampfer (40°C Wasserbadtemperatur) unter reduziertem Druck entfernt (sukzessive bis 120 mbar, dann kurz auf 120 mbar halten bis kein Kondensat mehr im Kühler zu sehen ist). Das erhaltene relativ reine Produkt

<sup>36</sup> Vereinfachend wird 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Acetophenon abgekürzt als „D<sub>5</sub>-Acetophenon“ bezeichnet.

kann nun in dieser Form für die Einbauexperimente isotopenmarkierter Spezies verwendet werden. Falls dies apparativ möglich ist, kann es noch weiter aufgereinigt werden durch Flash-Chromatographie: Dazu wird das Produkt in 12 mL Laufmittel (Cyclohexan 80% : Ethylacetat 20% v/v) gelöst: Bei Verwendung einer 24-Gramm-Säule (Normalphase, „high-performance“ Partikelgröße 20  $\mu\text{m}$ ) können pro Lauf 6 mL injiziert und isokratisch (Detektion bei 254 nm, Cyclohexan 80% : Ethylacetat 20% v/v), Flussrate 30 mL  $\text{min}^{-1}$ ) chromatographiert werden. Die Hauptfraktion (Retentionszeit bei ca. 6 min) besteht aus dem dargestellten 5-fach-deuterierten Acetophenon. Am Rotationsverdampfer (40°C Wasserbad-Temperatur) wird das Laufmittel der Fraktionen beider Läufe schließlich unter reduziertem Druck entfernt (sukzessive bis 120 mbar, dann kurz auf 120 mbar halten bis kein Kondensat mehr im Kühler zu sehen ist). Man erhält ca. 3,5 mL des klaren Produkts.

Photochemisches Einbauexperiment von exogenem  $\text{D}_5$ -Acetophenon: Eine Stammlösung in Acetonitril (2940  $\mu\text{L}$ ) wird angesetzt, die 22,5  $\mu\text{L}$  Butyrophenon (0,05 M) und 35  $\mu\text{L}$   $\text{D}_5$ -Acetophenon (0,1 M unter der Annahme eines reinen Präparats) enthält. In einem Mikromaßstabsansatz wird 1 mL der Stammlösung nach Spülen mit Schutzgas für 14 min mittels zweier UVA-LED-Quellen oder für ca. 20 min mittels einer UVA-LED-Quelle bestrahlt.

Auftrennung und Analytik: Die Reaktionsmischung kann nun mittels einer analytischen HPLC getrennt werden, wobei durch ein knapp hinter dem Detektor abgeschnittenes HPLC-tubing die Fraktionen händig aufgefangen werden können. Ein exemplarisches, unter Nutzung nur einer Säule (kein Säulentandem) erhaltenes Chromatogramm einer des Überblicks halber nicht bis zum vollständigen Umsatz bestrahlten Probe ist in Abbildung 51 gezeigt.

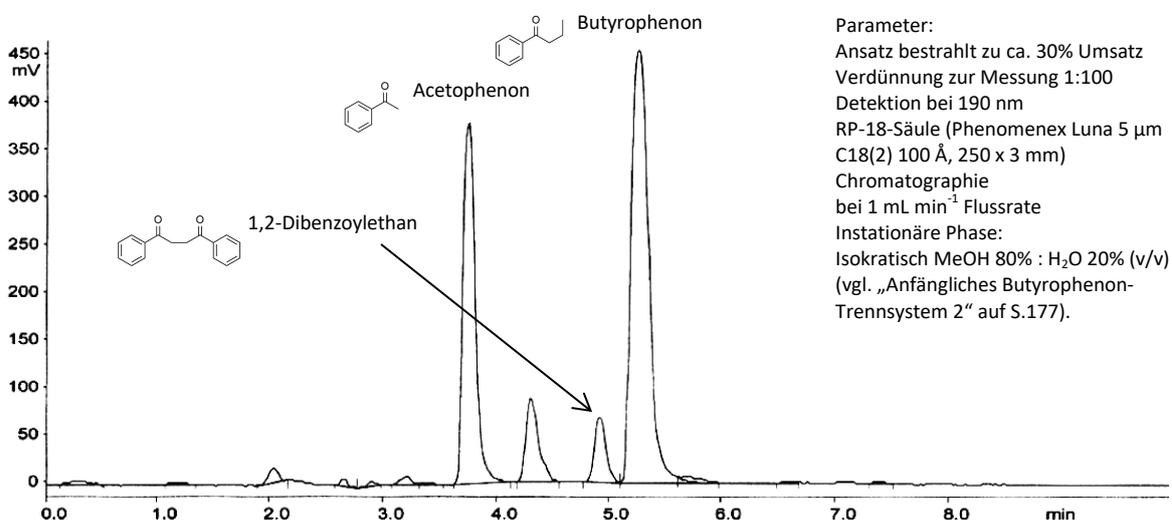


Abbildung 51: Exemplarisches HPLC-Chromatogramm eines zu ca. 30% Umsatz bestrahlten Butyrophenon-Ansatzes.

<sup>[221]</sup> Die drei bezeichneten Signale wurden durch Aufstock-Methodik zugeordnet. Das Chromatogramm lag ohne digitale Rohdaten bzw. nur in grafisch relativ schlechter Qualität vor und wurde nachbearbeitet.

Anschließend können die Fraktionen mittels MS-APCI oder MS-ESI untersucht werden. Alternativ kann die nicht-getrennte Reaktionsmischung direkt mittels MS-APCI oder MS-ESI untersucht werden. (Die Verdünnung zur Probenmessung richtet sich nach den Anforderungen der MS-Abteilung.) Exemplarische Ausschnitte von Massenspektren sind in Abbildung 52 und Abbildung 53 gezeigt.

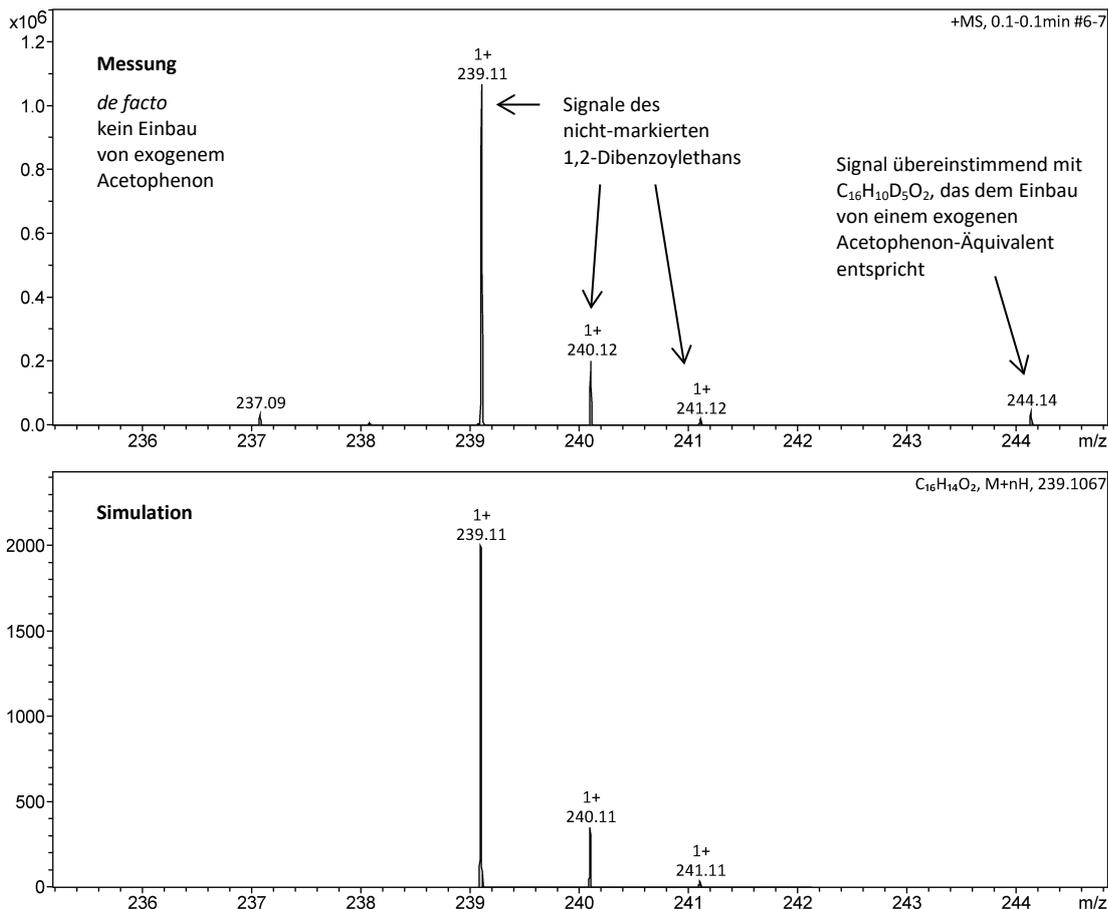


Abbildung 52: Exemplarische Massenspektren zum Einbauexperiment isotopenmarkierter Spezies.

Oben: Ein die 1,2-Dibenzoylthansignale zeigender Ausschnitt aus einem exemplarischen APCI-Massenspektrum einer händig aufgefundenen Fraktion des Einbauexperimentes. Man erkennt beim Vergleich der Peak-Höhen bzw. -Flächen, dass *de facto* kein nennenswerter exogener Einbau stattgefunden hat, da das 244,14-Massensignal (rechts im Bild) im Vergleich zum 239,11-Massensignal sehr klein ist. Die Signale bei 240,12 und 241,12 sind so genannte Isotopen-Satellitensignale, die aufgrund des natürlich vorkommenden  $^{13}C$ -Isotops auftreten<sup>[51]</sup> (Reihe H Probe 5). Unten: Simulation der Signalverhältnisse ohne exogenen Einbau.

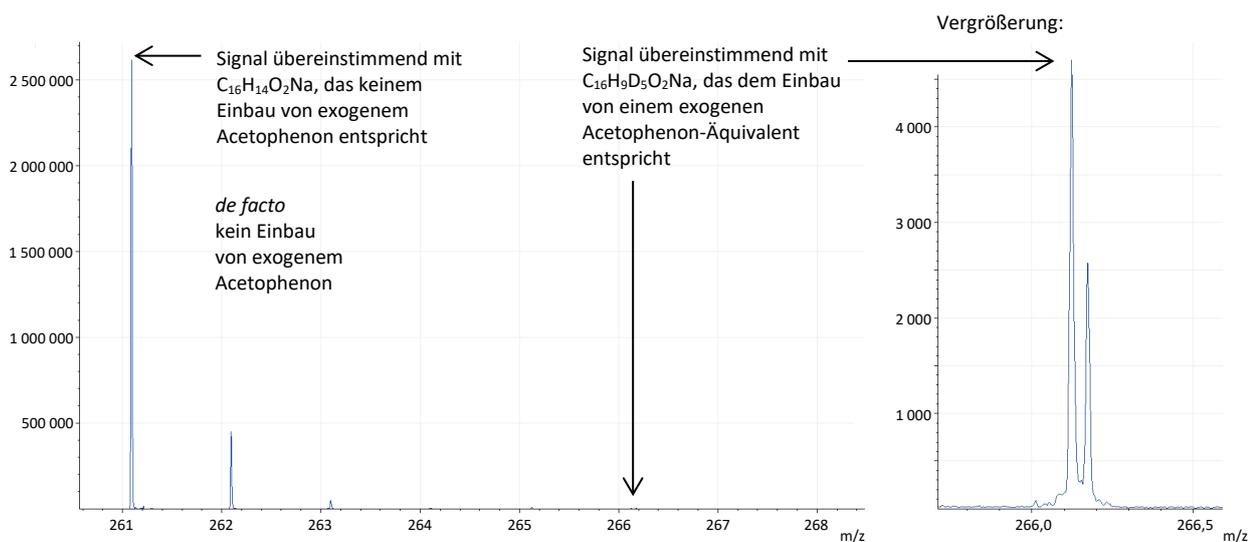


Abbildung 53: Zwei die 1,2-Dibenzoylthansignale zeigende Massenspektren-Ausschnitte unterschiedlicher Vergrößerung.

Das exemplarische ESI-Massenspektrum stammt aus einer Probe eines nicht-vorgetrennten Reaktionsvolumens eines Einbauexperimentes (erzeugt mittels der mMass-Software<sup>[208]</sup>, Reihe H GP-1). Die Komponenten wurden als Natrium-Addukte detektiert. Man erkennt auch hier beim Vergleich der Peak-Höhen bzw. -Flächen, dass *de facto* kein nennenswerter exogener Einbau stattgefunden hat.

Man erhält, dass die nicht-isotopenmarkierten 1,2-Dibenzoylethan-Signalverhältnisse gemeinsam mit ihren  $^{13}\text{C}$ -enthaltenden Isotopensignalen vorhanden sind. Pro exogenes  $\text{D}_5$ -Acetophenon müsste die Masse von gebildetem 1,2-Dibenzoylethan fünf Masseneinheiten größer sein. Ein entsprechendes Signal, das sich durch den Einbau eines exogenen Äquivalents erklärt, ist bei 244,14-Masseneinheiten schwach erkennbar.

Es hat also *de facto* kein Einbau von zugesetztem bzw. markiertem Acetophenon stattgefunden. Von den denkbaren H-Atom-Quellen im Butyrophenon-System kann also nur intermediär gebildetes Acetophenon-Enol die hauptsächlich intermolekulare HAT-Quelle sein, da *de facto* keine exogenen Keton-Moleküle in PAR überführt werden bzw. auf diesem Weg eingebaut werden in 1,2-Dibenzoylethan (vgl. die Ergebnisse und Diskussion des fachwissenschaftlichen Teils).

Hinweis: Mittels ESI-Ionisation sind auch die Pinakol-Signale beobachtbar, was mit APCI-Ionisation häufig misslang. Ihre Auswertung ist jedoch komplizierter, da es im Gesamtsystem des Einbauexperimentes viele verschiedene Kombinationsmöglichkeiten gibt, weshalb dies hier nicht weiter ausgeführt ist. Man würde einen in etwa statistischen Einbau erhalten (vgl. fachwissenschaftlicher Teil S.85 ff.).

Optional: Auf die gleiche Art kann ein Kontrollexperiment mit Zusatz von gleicher Menge an isotopenmarkiertem Acetophenon zu nicht-isotopenmarkiertem Acetophenon durchgeführt werden (jew. 0,05 M). Damit eine gut-detektierbare 1,2-Dibenzoylethan-Menge entsteht, muss jedoch ca. 1 h bestrahlt werden. Man beobachtet einen in etwa statistischen Einbau des markierten Acetophenons (vgl. fachwissenschaftlicher Teil S.85 ff.). Hier wird deutlich, dass der besprochene, didaktisch reduzierte Mechanismus nicht der einzige Bildungsweg des 1,2-Dibenzoylethans sein kann: Es existieren weitere (in geringerem Ausmaß ablaufende) Bildungswege; das verwendete Modell ist eine Vereinfachung.

### 5.4.3 Überlegungen zur didaktischen Reduktion und zur Konzeption für die Hochschullehre

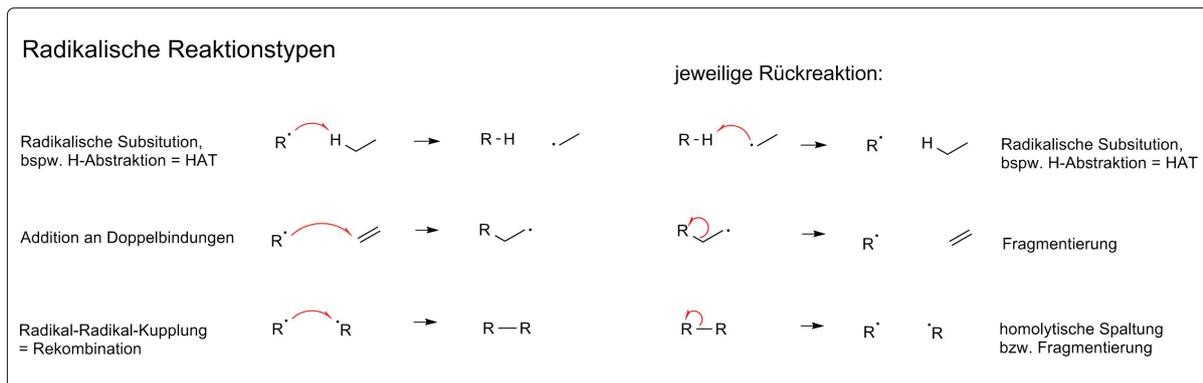
Folgende im fachwissenschaftlichen Teil dieser Arbeit geschilderten Aspekte werden bei der didaktischen Reduktion nicht berücksichtigt, um die Komplexität der Materie zu verringern:

- PET-Reaktionsweisen: Sie verkomplizieren das betrachtete mechanistische Bild drastisch und sind für die Lernenden zu fortgeschritten.
- Die Nebenprodukte 2-Phenacylacetonitril, 1-Tetralon und ACP-1,2-DBZE-Pinakol: Sie müssen zum Verständnis des „Grundgeschehens“ nicht betrachtet werden und entstehen im Vergleich zu den anderen Komponenten nur in deutlich geringeren Mengen.
- Etwaige intermolekulare Reaktionsschritte des BTP-1,4-Biradikals: Es wurden keine Hinweise gefunden, die auf völlig neue intermediäre Spezies rückschließen lassen, die von intermolekularen Reaktionen des BTP-1,4-Biradikals herrühren. Ein gewichtiger Ablauf solcher Schritte erscheint aufgrund der raschen, durch zweifache  $\beta$ -Position begünstigte Fragmentierung des 1,4-Biradikals<sup>[8]</sup> relativ unwahrscheinlich. Die via diesen Weg gebildeten Hauptprodukte Acetophenon und Ethen (jew. ca. 80% der Eduktmenge) stützen diese Sicht.
- Möglicherweise vorliegende Verhinderung der Ketyl-O-HAT-Donation (intra- und intermolekular) durch zu H-Brücken befähigte Lösemittel<sup>[8-11,21,25,76,95]</sup>: Das Konzept ist fortgeschritten, in der Schlussfolgerung kompliziert und auch nicht in allen Lösemitteln gegeben.
- Vernachlässigung der in geringem Maße auftretende Reaktionsmöglichkeiten von Acetophenon alleine: Die Annahme ist vor dem Hintergrund der Experimente dieser Arbeit eine Näherung, welche jedoch üblich ist<sup>[8,19]</sup>.
- Weitere denkbare Acetophenon-Bildungswege via HAT durch PAR (als Akzeptoren) und Acetophenon-Enol oder Ketylradikale (als Donatoren): Sie werden nicht betrachtet, da sie vermutlich nur in geringem Ausmaß auftreten (vgl. Diskussion S.106 ff.).
- „Ketylradikal-Transfers“ auf Grundzustands-1,2-Dibenzoylathan: 1,2-Dibenzoylathan macht nur einen kleinen Teil der anwesenden Grundzustands-Ketofunktionen im Gesamtsystem aus.
- Klassische, radikalische HAT zwischen Ketylradikalen (als Donatoren, Weg 10, vgl. S.24 ff.) und 1,2-Biradikalen (als Akzeptoren, Weg 5, vgl. S.24 ff.): Das Resultat der Reaktion entspricht dem (im Rahmen der didaktischen Reduktion beibehaltenen) „Ketylradikal-Transfer“ (Weg 14, vgl. S.24 ff.). Der Unterschied besteht darin, dass das Grundzustands-Keton vorher angeregt würde und dann einen rein-radikalischen HAT vollzöge. Auch durch die Unterscheidung zwischen radikalischen Ketylradikal-C-H-Donatoren (Weg 11) und Ketylradikal-O-H-Donatoren (Weg 10) ist das Thema komplex. Beides wird vernachlässigt.

### Lerninhalte und Lernziele

Damit ergeben sich für den didaktisch reduzierten Reaktionsmechanismus die folgenden möglichen Lerninhalte und Lernziele. Die Lehrkraft sollte zu dem gesamten geschilderten Themenkreis (angepasst an die jeweilige Lerngruppe) auf Basis der genannten Vorschläge entscheiden, welche Inhalte Lernziele sein sollen.

- Die intramolekulare Konkurrenz beim Norrish-Typ-II-Prozess (vgl. S.14, S.19 und auch dortige Referenzen):
  - Fragmentierung (inkl. Ethen-Nachweis): Falls das Thema Massenspektrometrie schon behandelt wurde, sollte der Hinweis auf die Analogie zur McLafferty-Fragmentierung<sup>[51,77]</sup> erfolgen.
  - Yang-Cyclisierung: Ein Charakteristikum der organischen Photochemie ist die synthetische Zugänglichkeit gespannter Systeme<sup>[19,258,287,288]</sup>, was anhand der 1-Phenylcyclobutanol-Bildung beispielhaft gezeigt wird.
  - Rück-Ketyl-HAT-Donation: Sie wird integriert, um generell das häufige Auftreten und die Notwendigkeit des Erwartens von Rückreaktionsmöglichkeiten als Desaktivierungskanäle (bei Photoreaktionen unter Verminderung der Quantenausbeuten) aufzuzeigen.<sup>[8-11,19,21,95]</sup>
  - Eine Kerncharakteristik der Photochemie wird prägnant deutlich: Es liegt typischerweise eine Konkurrenzsituation<sup>[48]</sup> zwischen mehreren Desaktivierungspfaden vor. Der am schnellsten ablaufende Pfad führt zum Hauptgeschehen bzw. -produkt.<sup>[8,19,21]</sup>
  
- Keto-Enol-Tautomerie: Sie kann mit besonderem Augenmerk auf die Gleichgewichtslage und der kurzen Lebensdauer der Enol-Formen rekapituliert werden<sup>[7,94]</sup>. Das Credo sollte sein, dass ein Teil der Acetophenon-Enol-Spezies in der zeitlichen Konkurrenz abgefangen wird, bevor sie tautomerisieren. So bleibt das relativ einfache, aus Lehrbüchern<sup>[8,17,19-21,41]</sup> bekannte Bild der thermischen Ketonbildung via Enolspezies erhalten. Die Norrish-Typ-II-Reaktion wird als eine Standardmethode zur Generierung des ACP-Enols<sup>[58,131,248]</sup> vorgestellt.
  
- Grundlegende Radikal-Reaktionsweisen (Schema 33 und Schema 34)<sup>[8,52,53]</sup>: Im Kern sind die meisten betrachteten Reaktionsschritte schlichtweg radikalische Folgechemie photochemisch erzeugter Radikal-Situationen. Die Thematik bietet daher die Chance, mehrere wichtige radikalische Reaktionsweisen organischer Moleküle<sup>[8,52]</sup> anhand der Photoumsetzung von Butyrophenon als Beispielreaktion zu thematisieren:
  - Bimolekulare Radikal-Radikal-Schritte: Rekombination und Disproportionierung.
  - Bimolekulare Radikal-Molekül-Schritte: Addition an Doppelbindungen und Atom- bzw. H-Atom-Abstraktion.
  - Unimolekulare Radikal-Selbstreaktionen: Fragmentierung und Cyclisierung von biradikalischen Situationen, wobei bei der Fragmentierung der  $\beta$ -Positions-Orbital-Effekt<sup>[8]</sup> verdeutlicht werden kann. Monoradikal-Selbstreaktionen (Umlagerung und Fragmentierung)<sup>[52]</sup> werden nicht thematisiert, aber anhand der Biradikale erschlossen: 1,5-intramolekularer HAT (Umlagerung) und Abspaltung von Ethen (Fragmentierung).

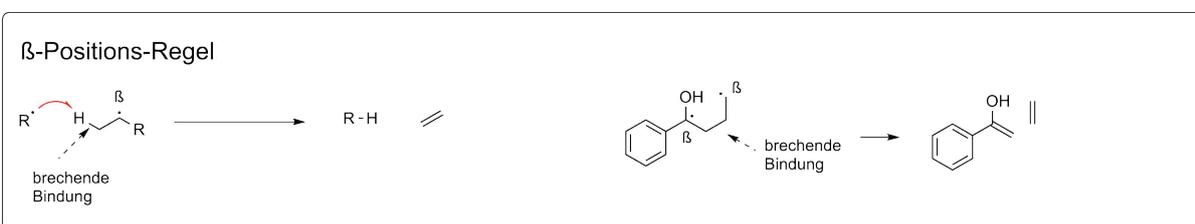


Schema 33: Radikalische Reaktionstypen.

(Modifiziert und erweitert übernommen aus <sup>[52]</sup>)

Links: Grundlegende bimolekulare radikalische Reaktionstypen.

Rechts: Die jeweilige unimolekulare bzw. bimolekulare radikalische Rückreaktion.



Schema 34: β-Positions-Regel.

<sup>[8]</sup> Bindungsbrüche in radikalischen Geschehen laufen begünstigt ab, wenn bezgl. der homolytisch zu spaltenden Bindung bereits eine (oder besser zwei) radikalische Situationen im Molekülgerüst jew. in β-Position vorliegen. Dies ist bedingt durch einen Orbital-Überlappungseffekt (nicht gezeigt).

- Abfangreaktionen <sup>[8,19,49]</sup>: Das Prinzip der Möglichkeit des Abfangens (*Scavenging*) von Intermediat-Spezies kann sowohl anhand der O-H-Abstraktion vom ACP-Enol durch angeregte Ketone als auch anhand der Addition von PAR an die ACP-Enol-Doppelbindung prägnant herausgearbeitet werden.
- Konkurrenz zwischen intramolekularen und intermolekularen HATs <sup>[8,19,48]</sup>: Der Kern der HAT-Konkurrenzüberlegung besteht darin, dass Butyrophenon wie erläutert durchaus intramolekular abreagieren kann, dennoch wurden reduzierte Pinakol-Photoprodukte gefunden, die den Butyrophenon-Grundkörper enthalten: Butyrophenon-Pinakol und Butyrophenon-Acetophenon-Pinakol. (Ergänzend kann erwähnt werden, dass davon ausgegangen werden kann, dass die H-Abstraktion nicht nur durch angeregte Acetophenon-Moleküle erfolgt, da Butyrophenon-Pinakol bereits in der Anfangsphase der Umsetzung gefunden wird. Es ist unwahrscheinlich, dass die Bildung von BTP-Ketylradikalen ausschließlich dem Ketylradikal-Transfer von ACP-Ketylradikalen auf Grundzustands-Butyrophenon geschuldet sein kann, da in der Anfangsphase noch wenig Acetophenon vorliegt.) Dies belegt das Lernziel, dass angeregtes Butyrophenon Wasserstoffatome auch intermolekular abstrahieren kann. Die BTP-Pinakol- und ACP-BTP-Pinakol-Bildung sind also die entscheidenden Informationen, die die Konkurrenz zwischen intramolekularer und intermolekularer Reaktion auf der Stufe des BTP-1,2-Biradikals belegt. BTP-Pinakol und das „gemischte ACP-BTP-Pinakol“ sind weder mittels Dünnschichtchromatographie in den geringen gebildeten Mengen gut beobachtbar noch kommerziell als Referenz erhältlich. Deshalb kann diese Erklärung, die den logischen Zirkelschluss zum Vorliegen einer zeitlichen Konkurrenz vollzieht, nicht im Experiment abgebildet werden. Sie sollte stattdessen theoretisch im Unterricht behandelt und klar benannt werden. Durch ACP-

Pinakol alleinig wäre keine Konkurrenz Betrachtung zwischen zwei HAT-Reaktionsweisen des 1,4-BTP-Biradikals möglich, sondern nur zwischen der thermischen Tautomerisierung und dem HAT-Angriff durch angeregtes Acetophenon. Angeregtes Acetophenon ist zu keinen intramolekularen Reaktionsweisen befähigt und würde bei Abwesenheit eines intermolekularen HAT-Donators nur physikalisch deaktivieren können. Hier kann optional kurz das Thema „Radikalstabilitäten“ aufgegriffen werden, da eine alpha-Spaltung zu sehr instabilen Radikalspezies (Phenylradikal, Methylradikal und das jeweilige Acylradikal) führen würde, weshalb sie bei nicht-substituiertem Acetophenon ausbleibt. (Optional kann ein HPLC-Chromatogramm aus dem fachwissenschaftlichen Teil dieser Arbeit gezeigt werden, um unter Einbezug stereochemischer Aspekte das Auftreten von trennbaren Diastereomeren von insgesamt sechs Pinakol-Fractionen zu zeigen.)

- Schlüssige Atombilanz: Die Lehrkraft soll betonen, dass im Gesamtgedankengang eines schlüssigen Bildes beim Auftreten von oxidierten Spezies (1,2-Dibenzoylethan) auch reduzierte Spezies (Pinakole) entstehen müssen. Der Detailgrad der Betrachtungsweise bzw. Rekapitulation der Oxidationszahl-Thematik <sup>[41,44,45,279]</sup> bei organischen Molekülen bleibt der Lehrkraft überlassen.
- Ketylradikal-Transfer auf Grundzustands-Ketone <sup>[21]</sup>: Damit die zum 1,2-Dibenzoylethan führende Addition an die Enols-Spezies für die Lernenden plausibel wird, muss behandelt werden, dass Ketylradikal-Transfers auftreten können. Vor dem Hintergrund, dass Details des Prozesses komplex und noch Gegenstand der Forschung sind (vgl. Weg 14 auf S.28 und dortige Referenzen), wird die folgende vereinfachte Betrachtungsweise vorgeschlagen: Aufgrund der leichten Oxidierbarkeit der Ketylradikale geht zuerst ein Elektron auf das Grundzustands-Keton über, gefolgt von einem Proton.
  - Ein H-Atom-Transfer kann also auch aus sukzessivem Elektron-Transfer und Proton-Transfer ablaufen. Dies wird kurz angedeutet, ohne tiefer auf die komplizierte Thematik einzugehen (vgl. S.28).
  - Die Studierenden lernen einzuschätzen, welche Speziesklasse die hauptsächliche und damit auch mit Ketylradikalen am häufigsten stoßende Speziesklasse ist: Die Grundzustands-Ketone, auch da relativ zu ihnen alle anderen zur Reaktion befähigten Spezies kurzlebig sind <sup>[53,58]</sup>.
  - Oxidierbarkeiten in thermischen Reaktionsschritten können in vermeintlich rein-radikalische Reaktionsgeschehnisse involviert sein. Dies unterstreicht den häufig komplexen Charakter organischer Reaktionen.
- Schwierigkeit des Differenzierens zwischen zwei plausiblen Möglichkeiten: Ob der 1,2-Dibenzoylethan-Hauptbildungsweg nur via PAR-Addition an ACP-Enol oder auch via Rekombination zweier PAR verläuft, kann nicht klar aus den Ergebnissen abgeleitet werden (vgl. fachwissenschaftlicher Teil). Es wird bewusst an beiden Möglichkeiten der 1,2-Dibenzoylethan-Bildung festgehalten, um die Schwierigkeit des Differenzierens zwischen zwei plausiblen Möglichkeiten herauszustellen und die grundlegenden Reaktionsweisen (Rekombination und Addition an eine Doppelbindung) prägnant zu behandeln.
- Zeitskalen der Prozesse: Typische Zeitskalen der einzelnen Schritte können bei leistungsstarken Lerngruppen optional mit-thematisiert werden. Die intramolekularen und intermolekularen Reaktionsschritte müssen in derselben Größenordnung liegen, da beide auftreten. Eine

Abschätzung aufgrund Literaturdaten steht in keinem Widerspruch zu experimentellen Befunden (vgl. Anhang S.247 mit dortigen Referenzen). Ihr können einzelne Aspekte und Daten entnommen werden, bspw. zu den folgenden Schritten: Absorption eines Photons, *Inter System Crossing* (ISC), Norrish-Typ-II-Prozess (intramolekularer HAT und Fragmentierung), Yang-Cyclisierung, Entkommen von Radikalpaaren aus dem Solvens-Käfig (das Auftreten von Reaktionen zwischen freien Radikalen ist im Butyrophenon-System also plausibel), intermolekulare HATs und intermolekulare Radikal-Rekombinationen, Radikal-Addition an Doppelbindungen, und die thermische Tautomerisierung bzw. Ketonisierung von Acetophenon-Enol.

#### Weiterführende Fragen zur Diskussion mit den Studentinnen und Studenten

Weiterführend kann folgenden, teilweise über den Rahmen der didaktischen Reduktion hinausgehenden Fragen zur Diskussion mit den Lernenden nachgegangen werden:

- Zu H-Brücken befähigte Solventien können den intramolekularen Rück-HAT verlangsamen bzw. in der Konkurrenz mit den beiden anderen Desaktivierungskanälen benachteiligen, was die Quantenausbeute erhöht (vgl. Referenzen auf S.19 und S.154).
- Was würde bei Verwendung deutlich geringerer Lichtintensitäten geschehen? Der Umsatz würde deutlich länger dauern. Es sollte sich anteilig weniger 1,2-Dibenzoylethan bilden, da sowohl die Konzentration angeregter Ketone als auch des entstehenden und quasistationär vorliegenden ACP-Enols pro Zeiteinheit geringer ist (vgl. S.117.)
- Weshalb werden 1,2-Dibenzoylethan und die Pinakole nur effizient gebildet, solange der intramolekulare Prozess ACP-Enol nachliefert? Der Grund ist (als Ergebnis dieser Arbeit, vgl. S.106 ff.), dass ACP-Enol (O-H-Bindung) ein besserer HAT-Donator ist als Grundzustand-Acetophenon (C-H-Bindung).
- Was würde vermutlich geschehen, wenn (analog zur Photoreduktion von Benzophenon) 2-Propanol im deutlichen Überschuss zugesetzt würde? Es würden photoreduktive Bedingungen vorliegen: Der intramolekulare Norrish-Typ-II-Prozess sollte etwas zurückgedrängt werden zugunsten von H-Atom-Transfers vom 2-Propanol als Donator. Es würden auch andere Pinakole bzw. gemischte Pinakole unter Einbau der „2-Propanol-Grundkörper“ entstehen. Ketylradikale könnten möglicherweise als HAT-Akzeptoren fungieren und Alkohole (1-Phenylethanol und 1-Phenylbutanol) bilden, in Konkurrenz zur Rekombination (vgl. Weg 9 auf S.24 ff. und die Informationen zur Photochemie von Aceton auf S.22 ff. bzw. Schema 10).

### Vorschlag eines didaktischen Konzepts mit dem Schwerpunkt auf Forschendem Lernen

Auf Basis der vorgestellten Experimente und der didaktisch reduzierten Theorie wird ein Vorschlag zur Vorgehensweise in der Lehre an Hochschulen (ohne die geschilderten optionalen Teile) mit dem Ziel der Unterrichtsform des Forschenden Lernens<sup>[35,38-40]</sup> unterbreitet, wobei sich Theorie und Laborpraxis abwechseln. Weitere Lernziele sind jeweils gekennzeichnet.

- Theoretischer Unterricht: Zunächst werden die klassischen intramolekularen Reaktionsweisen von Ketonen am Beispiel von Butyrophenon besprochen, exemplarisch für die Stoffklasse: Norrish-Typ-II-Reaktion und Yang-Cyclisierung.
- Laborpraxis: Anschließend soll in Mikromaßstabsansätzen Butyrophenon in Gegenüberstellung zu Acetophenon bestrahlt werden. Mittels DC und aufgrund des Geruchs wird beobachtet, dass Butyrophenon vorwiegend zu Acetophenon umgesetzt wurde, was der Erwartung entspricht. Bei der Bestrahlung von Acetophenon ist keine Produktbande aufgetreten, was die Notwendigkeit des Alkylrests zur intramolekularen Reaktion zeigt. Zunächst ist davon auszugehen, dass die Studierenden die schwache Bande unter bzw. hinter der Acetophenon-Bande als 1-Phenylcyclobutanol identifizieren. Die Lehrperson gibt den Hinweis, diese Interpretation experimentell zu überprüfen, da 1-Phenylcyclobutanol keinen konjugierten Chromophor aufweist und somit unter einer 254 nm-Lampe nicht die Fluoreszenz der DC-Platte überdecken sollte. (Der Absorptionsbeginn und das Konzept des Extinktionskoeffizienten sind hier mit-thematisierbar). Hier bietet die Modellreaktion eine „konfrontative Frage“, um die Neugierde und das Interesse der Lernenden zu wecken. Die Lernenden sollen daraufhin die DC-Informationen experimentell durch Anfärbung mit einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung überprüfen, die Entfärbung bei Alkoholen bewirkt, da diese oxidierbar sind mit starken Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat<sup>[279,289]</sup> (vgl. Abbildung 46 auf S.145). (Lernziele: Kritische Interpretation der Beobachtungen, überprüfen der Resultate mit einer zweiten Methode). Im Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen DC-Daten (Abbildung 46) zeigt sich, dass sich die Yang-Produkt-Bande an anderer Position befindet, was die Frage nach der Identität der überraschend dunklen Bande hinter Acetophenon bzw. vor 1-Phenylcyclobutanol aufwirft. Hier bietet die Modellreaktion eine zweite „konfrontative Frage“.
- Theoretischer Unterricht: Die Lehrperson erwähnt nun, dass die realen Fälle der Photochemie nicht immer einfach geartet sind, und dass man auch mit Konkurrenzprozessen rechnen muss. Sie formuliert die Frage an die Lernenden, wie man weiter vorgehen könnte um Klarheit zu gewinnen (Lernziele). Bei Nichtvorhandensein der Möglichkeit zur präparativen Versuchsdurchführung erwähnt die Lehrperson, dass die fragliche Produktbande untersucht worden ist und aus 1,2-Dibenzoylathan besteht.
- Laborpraxis (im Fall der Möglichkeit der präparativen Durchführbarkeit der Reaktion): Der 1,2-Dibenzoylathan-Bildung kann insofern nachgegangen werden, als dass die Photoumsetzung durchgeführt und anschließend 1,2-Dibenzoylathan isoliert wird durch Reproduktion der geschilderten Versuchsprotokolle. Die Identität von 1,2-Dibenzoylathan kann durch DC-Vergleich mit einer gekauften Referenz festgestellt werden. In Institutionen mit NMR-, MS-, IR- und eventuell Röntgendiffraktometrie-Messmöglichkeiten könnten die Studierenden über die Identität des 1,2-Dibenzoylathans im Unklaren gelassen werden, so dass sie die Verbindung selbst identifizieren müssen. Dabei kann den Studierenden selbst überlassen bleiben, wie sie die

Komponentenmischung auftrennen möchten. Es ist davon auszugehen, dass sie Acetophenon entfernen (Destillation, Verdampfen oder Zugabe von Wasser und Absaugen des Filtrats) und den Rückstand durch Kristallisation reinigen. Es wird unterstellt, dass Chromatographie nicht möglich ist. (Hinweis: Die Übertragung der DC-Parameter auf eine „normale“ präparative Schwerkraftsäule misslang; es konnte keine saubere Trennung von 1,2-Dibenzoylathan von den anderen Komponenten erzielt werden.) Die nach Acetophenon-Abtrennung verbleibende „zweite Hauptkomponente“ 1,2-Dibenzoylathan kann unter Inkaufnahme der Anwesenheit von Verunreinigungen auch mittels Schwerkraftsäulen „isoliert“ bzw. etwas gereinigt werden (Lernziel: Übertrag der DC-Information mit Cyclohexan 80% : Ethylacetat 20% (v/v) auf die präparative Säule).

- Theoretischer Unterricht: In einem nun abschließenden Theorieblock (inklusive Ergebnissicherung <sup>[290]</sup>) werden nun alle Informationen behandelt und zusammengeführt.

### Weitere Hinweise

Wenn ein experimenteller Einstieg in die Thematik gewählt wird, kann und sollte die dünnschichtchromatographische Beobachtung der 1,2-Dibenzoylathan-Bande als der die Verständnis-Fragestellung aufwerfende Gedankenstoß genutzt werden. Die Bildung von 1,2-Dibenzoylathan aus Butyrophenon wird den Lernenden als zentral zu verstehende Fragestellung unterbreitet und wirft die Frage nach dem Bildungsmechanismus auf. Im Kontrast dazu fehlt die Bande bei der Bestrahlung von Acetophenon.

Das betrachtete intermolekulare Geschehen sollte erschlossen werden durch dessen Auftaktschritt, der initialen Abfangreaktion von ACP-Enol durch Keton-1,2-Biradikale.

Wenn eine semi-quantitative Betrachtung erwünscht ist (bspw. im Rahmen einer Reaktionsverfolgung mittels HPLC, vgl. S.151), sollte folgende Überlegung aufgegriffen werden: Es entsteht mehr ACP-Pinakol als die anderen Pinakole, aufgrund der mangelnden anderen gangbaren Konkurrenz-Desaktivierungspfade des Acetophenons, was bei der Besprechung der Theorie (und etwaiger HPLC-Signalintensitäten) erwähnt werden kann. Der Konkurrenzgedanke wird aus einem anderen Blickwinkel gezeigt: Da angeregtes Acetophenon keine intramolekularen Reaktionsmöglichkeiten aufweist, trifft es statistisch häufiger auf ein ACP-Enol-Molekül zur dortigen intermolekularen Desaktivierung.

Möglicherweise fragen die Lernenden, weshalb keine gemischten Produkte gebildet werden aus Ketyl- und Phenacylradikalen. Wie im fachwissenschaftlichen Teil detaillierter erörtert wurde könnte eine mögliche Erklärung dafür sein, dass beim Aufeinandertreffen von Phenacylradikalen und Ketylradikalen die sterisch erreichbarere Disproportionierungsreaktion zu zwei Äquivalenten Acetophenon via HAT begünstigt ist (vgl. S.115). Außerdem ist ebenfalls plausibel, dass Phenacylradikale früher auf das in höheren Mengen vorliegende ACP-Enol treffen und daran addieren, anstatt Ketylradikalen zu begegnen (vgl. S.115).

Ist gewünscht, die vorgenommene didaktische Reduktion beizubehalten, so sollte die Lehrkraft kurz erwähnen, dass auch weitere Reaktionsgeschehnisse in dem in der Realität noch komplexeren Gesamtgeschehen anzunehmen sind.

### Begründung der Wahl der Modellreaktion

Die Photochemie des Butyrophenons wurde aus folgenden Gründen als Modellreaktion gewählt und eignet sich aus folgenden Gründen für die Lehre:

- Die Informationen und das Geschehen können, obwohl sie didaktisch reduziert sind, so prägnant wie getan erklärt werden, da im Rahmen dieser Arbeit andere denkbare Bildungswege ausgeschlossen werden konnten.
- Mehrere experimentelle Arbeitstechniken können verzahnt mit-thematisiert werden: Anfärbung von Dünnschichtchromatographieplatten mit  $\text{KMnO}_4$ ; Nachweis von gasförmigen Olefinen durch Entfärbung von Iodmonobromid-Wasser.
- Vorteile dieser Modellreaktion sind die Unreaktivität, die Luft- und Sauerstoffstabilität und die relative Ungefährlichkeit der Komponenten des Butyrophenon-Systems. (Die organischen Lösemittel hingegen stellen die Hauptgefährdung dar.)
- Die Modellreaktion bietet sich für den „Forschendes-Lernen“-Ansatz an, da die Produktbildung vor dem Hintergrund der grundlegenden Lehrbuch-Reaktionsweisen zunächst „unerwartet“ auftritt.
- Im Butyrophenon-System wird ein guter HAT-Donator *in situ* erzeugt, und dieser tritt auch in ausreichend geringer Konzentration auf, damit er nicht das Gesamtgeschehen dominiert, sondern der Konkurrenz Raum lässt.

Streng genommen werden zwei ungleiche HAT-Donator-Qualitäten miteinander verglichen (vgl. S.24 ff.): Alkylreste (weniger guter HAT-Donator, intramolekular) und die O-H-Gruppe des Acetophenon-Enols (relativ guter HAT-Donator, intermolekular). Dies wurde in Kauf genommen und „verschwiegen“ bzw. „ausgeblendet“, um einen nicht zu komplizierten Fall betrachten zu können, aber die Konkurrenzsituation dennoch forschend-entwickelnd erschließen zu können.

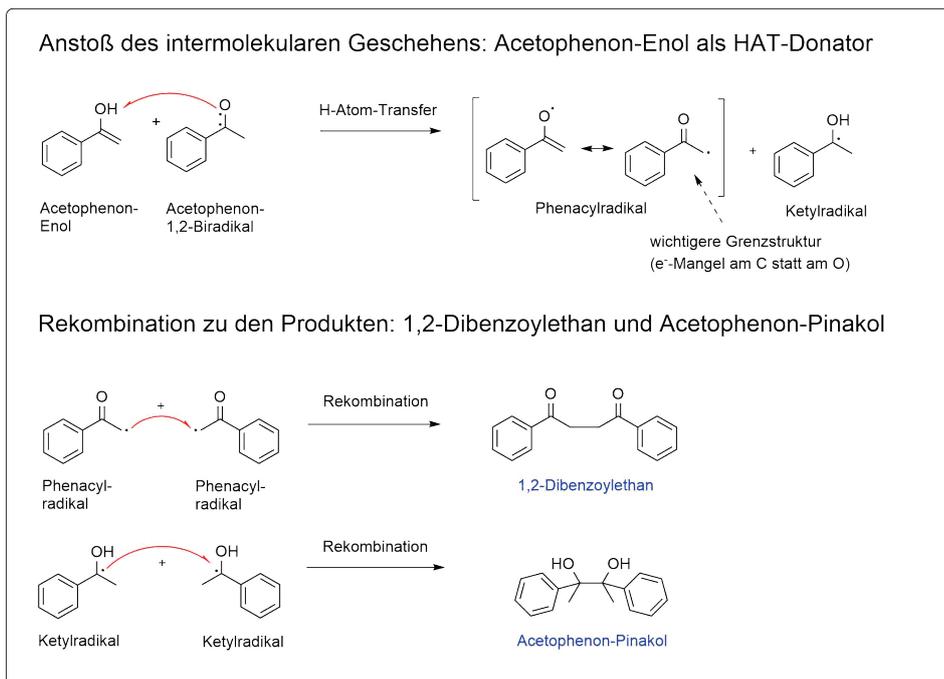
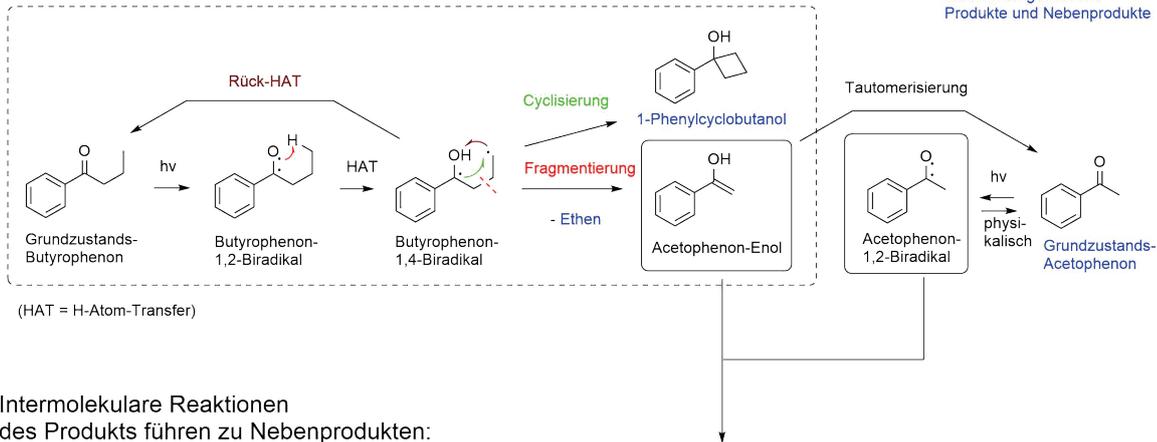
Bei einem ebenfalls denkbaren Zusatz von bspw. 2-Propanol als intermolekularem HAT-Donator einer wiederum dritten Qualität (analog zum Benzophenon-Themenkreis) würden das resultierende System und sein Verständnis zum einen zu kompliziert. Zum anderen würde die schwierige und zu weitgehende fachwissenschaftliche Frage nach den verschiedenen H-Donator-Qualitäten und der Konzentrationsabhängigkeit der HAT-Prozesse aufgeworfen. Stattdessen wird sich auf eine qualitative Betrachtung und Interpretation beschränkt, die prägnant zeigt, dass die Konkurrenz vorliegen muss aufgrund der Bildung des 1,2-Dibenzoylthans und der Butyrophenon-Pinakole. Die Bildung kann in Gegenüberstellung zur ausbleibenden Bildung bei Bestrahlung von Acetophenon nur via vorhergehende Phenacylradikal-Intermediat-Bildung plausibel erklärt werden.

## 5.4.4 Didaktisch reduzierter Reaktionsmechanismus für den Einsatz in Gymnasien

In Schema 35 ist das didaktisch reduzierte Bild für das Gymnasium gezeigt: Es wurde des schulischen Niveaus halber bewusst auf Abstraktionen verzichtet.

Intramolekulare Reaktionen:

H-Atom-Transfer, Fragmentierung, Cyclisierung, Rückreaktion



Schema 35: Für den Einsatz in leistungsstarken Oberstufenkursen vereinfachtes Reaktionsmodell bei Bestrahlung von Butyrophenon in Acetonitril.  
 (Erläuterungen im Fließtext.)

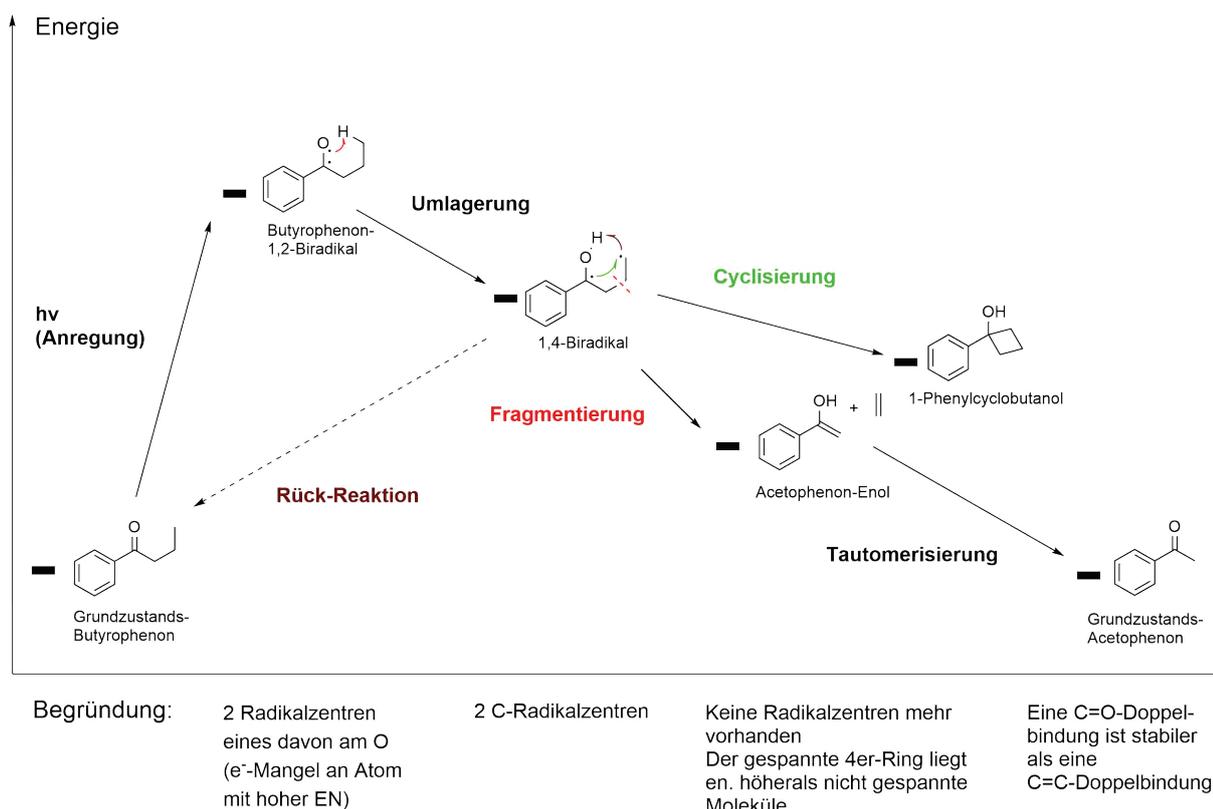
### Lerninhalte und Lernziele

Für den Oberstufenrahmen sollte sich primär auf den intramolekularen Norrish-Typ-II-Prozess beschränkt werden. Er bietet schon für sich genommen die ebenfalls lohnende Möglichkeit, die in der Benzophenon-Unterrichtseinheit behandelten Inhalte zu erweitern und zu vertiefen. In einem einfacheren, gedanklich geschlossenen Bild können drei neue Facetten radikalischer Reaktionsweisen kennengelernt werden:

- Die Umlagerung (intramolekulares Analogon des Atom-Transfers) <sup>[8]</sup>
- Die Cyclisierung (intramolekulares Analogon der Rekombination) <sup>[8]</sup>
- Die Fragmentierung zu stabilen Molekülen <sup>[8]</sup>

Es kann geschlussfolgert und bei der Ergebnissicherung betont werden, dass Radikale hochreaktive Spezies sind, die photochemisch gebildet werden können, da durch Absorption eines Photons „sehr viel Energie im Molekül untergebracht“ wird. Zum Relaxieren (also Zurückfallen) in einen stabilen energetischen Zustand hat das energetisch hoch liegende Molekül mehrere Möglichkeiten (vgl. auch physikalische Desaktivierung beim Benzophenon-Themenkreis): Es kann sukzessive umlagern, wobei schrittweise Energie aus primär gebildeten Radikalen abgegeben wird. Das geschieht in diesem Fall durch Rekombination (Cyclisierung) und Spaltung (Fragmentierung). Es läuft auf dem Weg zu einem stabilen Zustand also eine Kaskade über mehrere Schritte (Intermediate) ab, die jeweils mit einer relativen Stabilisierung verbunden ist (Schema 36). Dieser Stoff bzw. dieses Bild des Geschehens als ein Kernprinzip naturwissenschaftlicher Vorgänge ist für leistungsstarke Kurse der Oberstufe durchaus angemessen und nachvollziehbar, und vermittelt ein korrektes Bild des folgenden Grundprinzips: „In der Natur sind Systeme bestrebt, ein energetisches Minimum zu erreichen.“

Wie erwähnt, kann sich im Oberstufenunterricht hierauf beschränkt werden; die Behandlung der intermolekularen Reaktionen sind rein optional für besonders leistungsstarke Lerngruppen gedacht, um deren „Wissbegierigkeit“ zu adressieren und um einer experimentellen Beobachtung bei der Photoreaktion von Butyrophenon gerecht zu werden: Bei der DC-Untersuchung der Reaktionsmischung und beim Auffallen der 1,2-Dibenzoyl-ethan-Bande (vgl. Abbildung 46 auf S.145) kann gesagt werden, dass in geringen Mengen Nebenprodukte auftreten. Im genutzten Bild wird das Produkt Acetophenon ebenfalls angeregt und abstrahiert vom parallel dazu gebildeten Acetophenon-Enol das O-H-Atom, da das dabei entstehende Radikal durch Mesomerie stabilisiert wird. Phenacylradikale und Ketylradikale entstehen; diese rekombinieren zu 1,2-Dibenzoyl-ethan und zu ACP-Pinakolen. Die intermolekulare Rekombination ist der logische Transfer der Inhalte der Benzophenon-Unterrichtseinheit <sup>[33]</sup> (vgl. S.131) auf den hiesigen Fall. Das Beispiel verdeutlicht die Übertragbarkeit von Reaktionsmöglichkeiten auf analoge Moleküle. Anders als bei der Benzophenon-Unterrichtseinheit ist das einzige abstrahierbare H-Atom des ACP-Enols an einem Sauerstoffatom gebunden.



Schema 36: Qualitativer Vergleich der energetischen Lagen der am Norrish-Typ-II-Prozess beteiligten Spezies.

Das Butyrophenon-1,2-Biradikal liegt nach Absorption des Photons (und weiterer Prozesse, nicht gezeigt) energetisch am höchsten<sup>[8]</sup>. Durch den intramolekularen HAT (Umlagerung) wird eine weniger instabile, C-zentrierte radikalische Situation ermöglicht. Sowohl Fragmentierung als auch Cyclisierung führen zu nicht-radikalischen, energetisch wiederum tiefer liegenden Situationen<sup>[41,52,53,258]</sup>. Dabei ist 1-Phenylcyclobutanol energiereicher aufgrund des gespannten 4er-Ringes<sup>[41,52,258]</sup>. Durch Keto-Enol-Tautomerie wird schließlich (zu Lasten v.a. der C=C-Doppelbindung) die stabilere C=O-Carbonylbindung ausgebildet<sup>[41]</sup>; nun liegt das entstandene Acetophenon-Molekül energetisch vergleichbar mit dem Edukt Butyrophenon.

### Vorkenntnisse

Der Umfang der Informationen ist dem Leistungsstand und den Vorkenntnissen der Lernenden anzupassen. Möglicherweise sind die folgenden Grundlagen in leistungsstarken Lerngruppen als Vorkenntnisse vorhanden und müssten andernfalls, abhängig vom Ermessen der Lehrkraft, im Rahmen der Unterrichtseinheit erschlossen oder ausgeblendet werden: Halogenierung von Ethen<sup>[45,291]</sup>, Keto-Enol-Tautomerie<sup>[291]</sup>, Rekombination von Radikalen<sup>[291]</sup> und mesomere Grenzstrukturen<sup>[45,291]</sup>.

### Erläuterung der weiteren didaktischen Reduktion für das Gymnasium

Vereinfacht werden das O-Radikal, die Ringspannung des 1-Phenylcyclobutanol, die Ethen-Abspaltung, die Tautomerisierung zur Keto-Form und das Auftreten eines Nebenprodukts (Sekundärphotochemie) betrachtet. Folgende Aspekte werden bei dieser weiteren didaktischen Reduktion nicht berücksichtigt:

- Weitere C-Radikal-Intermediate
- Begründung der Ringspannung des 1-Phenylcyclobutanol
- Entropischer Anteil an der Triebkraft der Ethen-Abspaltung
- Faktoren der Lage des Tautomeren-Gleichgewichts
- Konkurrenz zwischen intramolekularen und intermolekularen Reaktionsmöglichkeiten

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst fachwissenschaftliche und fachdidaktische Aspekte.

Fachwissenschaftliche Aspekte: Im Rahmen dieser Arbeit wurden die photochemische Bildung von 1,2-Dibenzoylathan aus Butyrophenon in Acetonitril und weitere damit überlappende Fragestellungen untersucht.

- I.) Die aus intermolekularen Reaktionsschritten gebildeten Nebenprodukte der photochemischen Umsetzung von Butyrophenon in Acetonitril wurden isoliert und charakterisiert. Sie unterteilen sich in verschiedene oxidierte und reduzierte Formen der „Keton-Grundkörper“: 1,2-Dibenzoylathan und 2-Phenacylacetonitril bzw. Pinakole von Acetophenon, Butyrophenon und 1,2-Dibenzoylathan in verschiedenen Kombinationen.
- II.) Der Bildungsmechanismus der hauptsächlichen Nebenprodukte im Butyrophenon-System, 1,2-Dibenzoylathan und Pinakol-Verbindungen, wurde untersucht. Dies geschah u.a. durch Experimente zur Beobachtung der zeitlichen Verläufe der stabilen Komponenten, durch Einbauexperimente isotope markierter exogener Ketone, durch Synthese und photochemische Umsetzung ethyl-substituierter 1,2-Dibenzoylathane, durch Abgrenzung vom überlagernden Acetophenon-System, durch Untersuchung der Gasphase, durch Experimente zu möglicherweise vorliegenden intermolekularen Kupplungsspezies an den Phenylringen (LAT-Spezies) und durch Versuche zu katalytischen Einflüssen mehrerer bekannter Komponenten des Butyrophenon-Systems.

Das Fazit ist, dass aufgrund des *in situ* via den Norrish-Typ-II-Prozess intermediär gebildeten Acetophenon-Enols im System ein H-Atom-Transfer (HAT)-Donator vorliegt. Dies ermöglicht das Hinzutreten von intermolekularen HAT-Schritten zu den literaturbekannten intramolekularen Reaktionsweisen von Butyrophenon (Norrish-Typ-II-Reaktion<sup>[1-11]</sup>, Yang-Cyclisierung<sup>[1,8,12-15]</sup>, 1-Tetralonbildung<sup>[2,12]</sup>). Durch H-Atom-Transfer von Acetophenon-Enol zu angeregten Ketoformen werden Phenacyl- und Ketylradikale gebildet. Diese reagieren daraufhin durch Phenacylradikal-Addition an Acetophenon-Enol und durch Rekombinationsschritte zu 1,2-Dibenzoylathan und zu Pinakolen. Andere HAT-Quellen konnten hinsichtlich des Hauptbildungswegs der Photoredoxspezies *de facto* ausgeschlossen werden. Es konnte somit eine Entscheidung zwischen den beiden in der Literatur kurz genannten, aber von den Autoren nicht untersuchten Vermutungen der 1,2-Dibenzoylathan-Bildung aus Butyrophenon getroffen werden. Die Barltrop-Coyle'sche Vermutung<sup>[1,16]</sup> der O-H-Abstraktion aus Acetophenon-Enol stellt den genannten Hauptbildungsweg dar, und die Tausch-Balzer'sche Hypothese der  $\alpha$ -C-H-Abstraktion aus Grundzustands-Ketoformen<sup>[17,18]</sup> entspricht vermutlich einem in geringem Ausmaß ablaufenden Nebenbildungsweg. Weitere denkbare Bildungswege konnten ebenfalls ausgeschlossen werden. Die im Butyrophenon-System durch das Auftreten von Acetophenon-Enol gebildete 1,2-Dibenzoylathan-Menge ist in etwa um den Faktor 10 größer als jene im Acetophenon-System. Einbauexperimente isotope markierter exogener Keto-Spezies zeigen, dass im Acetophenon-System ein anderer Bildungsmechanismus vorliegt, der mit der Tausch-Balzer'schen Hypothese konsistent wäre.

- III.) Verschiedene Reaktionsparameter wurden qualitativ untersucht zur Eingrenzung der Reaktionsbedingungen, bei denen das intermolekulare Reaktionsgeschehen im Butyrophenon-System auftritt bzw. wichtiger wird (Edukt-Konzentration größer als 0,005 M, möglichst lange Umsatzdauer bzw. Temperatur unter 40°C, eher hohe aber nicht sehr hohe Strahlungsintensität, unpolare und wasserfreie Lösemittel).
- IV.) Mit Blick auf die Frage der Generalisierbarkeit der Befunde wurde bei der Photoumsetzung von analogen aromatischen Ketonen und (möglicherweise) auch beim aliphatischen 2-Pentanon gefunden, dass ebenfalls vermehrt 1,2-Dibenzoylethan bzw. Acetylaceton gebildet wird.
- V.) Vor dem geschilderten Hintergrund wird vorgeschlagen, die typischerweise in Lehrbüchern der Photochemie<sup>[8,17,19–21]</sup> genannten unimolekularen Photoreaktionsweisen von  $\gamma$ -C-H-Bindungen aufweisenden Keton-Molekülen (Norrish-Typ-II-Reaktion und Yang-Cyclisierung) um die bimolekulare „Photoredox-Kupplung“ zu ergänzen.
- VI.) Photoreaktivität von 1,2-Dibenzoylethan: Im Zusammenhang mit dem Geschilderten wurde auch gefunden, dass 1,2-Dibenzoylethan in Acetonitril ohne Reaktionspartner photochemisch näherungsweise nicht bzw. nur sehr langsam umgesetzt wird. Bei Anwesenheit von 2-Propanol oder Vinylacetat tritt Umsatz auf, und es werden vor dem Literaturhintergrund zu erwartende Photoprodukte gebildet via Photoreduktion<sup>[8,19,21–25]</sup> (siehe S.99) bzw. *ortho*-[2+2]-Cycloaddition<sup>[26,27]</sup> (siehe S.102). Dabei, und bei der Photoumsetzung von Butyrophenon, wurden mehrere Komponenten isoliert und charakterisiert bzw. in Teilen charakterisiert. Aufgrund der erhaltenen Daten wird davon ausgegangen, dass u.a. folgende, bisher nicht in der Literatur<sup>[28]</sup> beschriebene Verbindungen vorliegen:
- 2,3-Dihydroxy-2,3-diphenylhexan („gemischtes“ Acetophenon-Butyrophenon-Pinacol):  
(2*R*,3*S*)/(2*S*,3*R*)- und (2*R*,3*R*)/(2*S*,3*S*)-Form
  - 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan:  
(1*S*,3*R*,4*S*)/(1*R*,3*S*,4*R*)- und (1*S*,3*S*,4*S*)/(1*R*,3*R*,4*R*)-Form
  - 1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan
  - *para*-(2-Propanol-2-yl)-1,2-dibenzoylethan
  - 1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetat:  
(1*R*,3*R*,6*S*)/(1*S*,3*S*,6*R*)-Form
- VII.) Synthese und Photoumsetzung von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon: Außerdem wurde die nicht literaturbekannte Verbindung 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon zufällig beim Syntheseversuch ethylierter 1,2-Dibenzoylethane isoliert, charakterisiert und darauffolgend ebenfalls photochemisch umgesetzt. Ein Photoprodukt wurde als das bisher nicht literaturbekannte<sup>[28]</sup> (*E*)-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on identifiziert.

Fachdidaktische Aspekte: Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein aus drei Teilen bestehendes Konzept zur experimentellen Erschließung von Prinzipien der Photochemie entwickelt, und zwar vorwiegend anhand von Photoreaktionen verschiedener Keton-Moleküle als Modellverbindungen.

- I.) Als Basis zur einfachen und sicheren Integration von Photoreaktionen organischer Moleküle in den Unterricht bzw. in Hochschulpraktika durch UV-Licht-Nutzung wurde *low-cost*-Equipment entwickelt, in der Lehre getestet und publiziert<sup>[29]</sup>. Anhand des Equipments kann Grundlagenwissen zu experimentellen Spezifika der Photochemie bzw. zu einfachen Arbeitstechniken (Sauerstoffausschluss, Bestrahlung von Ansätzen) und zur Beherrschung von Gefährdungen (Abschirmung des Experimentators vor der UV-Strahlung, Verhindern von Peroxidbildung) durch den *hands-on*-Zugang<sup>[30–32]</sup> erarbeitet bzw. erlernt werden.
- II.) Es wurden zwei Experimentalreihen im sicheren und ressourcenschonenden Mikromaßstab entwickelt und ergänzendes Lehr-Lern-Material erarbeitet<sup>[33]</sup>. Als Modellreaktionen dienen dabei die Photoreduktion von Benzophenon und die Fluoreszenzlöschung von Aesculin. Anhand beider Vorschläge können Prinzipien und Konzepte der Photochemie im Unterricht in Schulen und Hochschulen erschlossen werden: Chromophore, Absorptionsspektren und Anregungswellenlängen, Sonnenlicht als Lichtquelle für Photoreaktionen „auf der Fensterbank“, Jablonski-Diagramm und Konkurrenz von Desaktivierungspfaden, Fluoreszenz, Energietransfer bzw. *Quenching* und *Sensitizing*, Einfluss von Sauerstoff, Abstandsabhängigkeit der Bestrahlungsstärke, Eindringtiefe der Strahlung je nach Chromophoren-Konzentration, Bestrahlungszeit-Umsatz-Verfolgung (visuell oder mittels UV-VIS-Spektrometern), Einfluss von stabilisierenden Effekten im Molekül auf die Reaktionsgeschwindigkeit und das Auftreten von Nebenprodukten. Anhand der genannten Aspekte können die obligatorischen Basiskonzepte „Stoff-Teilchen“, „Energie“, „Struktur-Eigenschaften“, „Donator-Akzeptor“ und „Chemische Reaktion“ erschlossen bzw. vertieft werden<sup>[34–37]</sup>. Daneben kann das Konzept der mittleren Verweilzeit in einem mikrostrukturierten Strömungsrohr auf einfache und prägnante Weise durch Fluoreszenzlöschung verdeutlicht bzw. visualisiert werden.
- III.) Das untersuchte Butyrophenon-System bietet sich zur Erschließung fortgeschrittener Konzepte durch Forschendes Lernen<sup>[35,38–40]</sup> in Hochschulen an. Durch den system-immanenten HAT-Donator Acetophenon-Enol entsteht eine Konkurrenzsituation aus intra- und intermolekularen Reaktionsmöglichkeiten. Dabei lässt die HAT-Qualität bzw. die gebildete HAT-Donator-Konzentration dieser Konkurrenz genug Raum, so dass sich das System als geeignetes Beispiel erweist zur Behandlung der Themen H-Atom-Transfer, Nebenreaktionen, Sekundärphotochemie, Involviertsein von Intermediaten in Photoreaktionen sowie unerwartete Reaktionen. Die fachwissenschaftlichen Untersuchungen dieser Arbeit können bei gegebener apparativer Ausstattung in Teilen nachvollzogen werden. Zum einen kann eine Unterrichtssequenz aus abwechselnden Theorie- und Laborpraktika-Phasen bestehen. Ausgehend von der Umsetzung von Butyrophenon im Mikromaßstab und dem „überraschenden“ Auftreten einer mittels Dünnschichtchromatographie beobachteten Produktbande, die weder via Norrish-Typ-II-Reaktion noch Yang-Cyclisierung erklärbar ist, können die Lernenden durch einen präparativen Ansatz 1,2-Dibenzoylathan isolieren und charakterisieren. Daraufhin kann das komplexere Konkurrenzgeschehen, angepasst an das Niveau der Lerngruppe, schrittweise im Unterricht erschlossen werden. Ergänzend dazu wird eine Unterrichtssequenz vorgeschlagen, die aus der Synthese isotope markierter exogener

Grundkörper, deren Isolation und Charakterisierung, ihrer Verwendung in photochemischen Einbau-Experimenten und der massenspektrometrischen Untersuchung der resultierenden Produktmischung besteht (Synthese und instrumentelle Analytik). Optional und stark vereinfacht kann die Modellreaktion auch im Unterricht bei leistungsstarken Lerngruppen bspw. in Arbeitsgemeinschaften an Gymnasien eingesetzt werden, mit Schwerpunktsetzung auf der Norrish-Typ-II-Reaktion und der Yang-Cyclisierung.

## 7 Ausblick

Fachwissenschaftlicher Teil: Aus Ressourcengründen (zur Verfügung stehende Apparate und Methoden, Rahmen dieser Arbeit) blieben Aspekte, die nicht den Kern der Fragestellung darstellen, in Teilen noch nicht vollständig untersucht. Diese Themenkreise könnten zukünftig aufgegriffen werden:

- Die Untersuchung der Photochemie von Butyrophenon könnte, u.a. durch Übertragung der im hiesigen Rahmen genutzten Experimente, im auf wasserfreiem Benzol basierendem System fortgeführt werden. Bei vorhandener apparativer Ausstattung könnten in diesem Zusammenhang auch die wechselseitigen Abhängigkeiten der Reaktionsparameter weiter untersucht bzw. kleinschrittiger aufgelöst werden, und das (unwahrscheinliche) Ablaufen von PET-Schritten in Acetonitril durch Nutzung literaturbekannter Methoden<sup>[88,179]</sup> könnte genauer untersucht bzw. ausgeschlossen werden. Falls als lohnend bzw. relevant erscheinend, könnte auch den Minderwegen-Bildungswegen von 1,2-Dibenzoyloethan ( $\alpha$ -C-H-Abstraktion und eventueller 1-Tetralon-Einfluss) und der (hinsichtlich der Pinakol-Bildung verzögert auftretenden) 1,2-Dibenzoyloethan-Bildung im Acetophenon-System nachgegangen werden (präparative Ansätze, lange Bestrahlung, Kleinstmengen-Isolation). Schließlich könnte die Photoredox-Kupplung bei (weiteren) aromatischen und aliphatischen Butyrophenon-Analoga untersucht werden.
- Auch die Photoumsetzung und die Photoprodukte von 1,2-Dibenzoyloethan mit bzw. ohne Reaktionspartner und von 2-(2-Phenylloxiran-2-yl)-butyrophenon könnten weiter verfolgt werden (u.a. Isolation weiterer Produkte bzw. Stereoisomere, andere Reaktionspartner).

Fachdidaktischer Teil: Es könnten weitere Lehrexperimente, Materialien und Unterrichtseinheiten zur Stoffklasse der Ketone, die alle typischen bzw. klassischen Photoreaktionsweisen der Stoffklasse der Ketone abbilden (vgl. S.10 ff.), zum Einsatz in Schulen und Hochschulen entwickelt und in der Lehre getestet werden.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Analytik

Alle Spektrenaufnahmen bzw. Strukturuntersuchungen wurden mittels einem der im Folgenden angegebenen Geräte vorgenommen:

**NMR-Spektroskopie** (TU Darmstadt, NMR-Abteilung Prof. Meusinger):

- 500 MHz NMR Spektrometer DRX 500 (Bruker BioSpin GmbH)
- 300 MHz Avance III NMR Spektrometer (Bruker BioSpin GmbH)
- 300 MHz Avance II NMR Spektrometer (Bruker BioSpin GmbH)

**Massenspektrometrie** (TU Darmstadt, MS-Abteilung Dr. Schießer):

- MS-EI: MAT 95 (Finnigan)
- MS-APCI bzw. ESI: Impact II (Bruker Daltonik)

**IR-Spektroskopie**

- Nexus FT-IR (Thermo Nicolet), Competence Center Analytical Services, Analytik-Labor Dr. Grimm, Firma Clariant, Industriepark Frankfurt-Höchst
- FTIR-ATR-Spektrometer „Spectrum Two“ (PerkinElmer), TU Darmst., IR-Abteilung Prof. Meusinger

**UV-VIS-Spektroskopie** (Provis-Hochschule, Industriepark Frankfurt-Höchst):

Verschiedenen T80-UV/VIS-Spektrometer (PG Instruments Ltd)

**Röntgenstrukturanalyse** (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr, Abteilung Chemische Kristallographie, Prof. Lehmann): AXS Mach3 (Bruker)

**Mikroskopie** zur Einkristall-Identifikation (Institut für Didaktik der Chemie, Bergische Universität Wuppertal): VHX Digital Microscope (Keyence) mit einem VH-Z100R-Objektiv

**Analytische Gas-Chromatographie** (Competence Center Analytical Services, Analytik-Labor Dr. Grimm, Firma Clariant, Industriepark Frankfurt-Höchst):

7890A-Gerät (Agilent), ausgestattet mit einer GS-Gaspro-Säule (Agilent, 30 m Länge 0,32 mm ID), gemessen mittels einer Clariant-betriebsinternen Methode bei Injektion unter Vakuum und Verwendung von einer Vorsäule und Deans-Schaltung unter FID- und WLD-Detektion

**Analytische High-Pressure Liquid Chromatography (HPLC)**, Provis-Hochschule, Industriepark Frankfurt-Höchst). Methodendetails und stationäre Phasen sind unter „Allgemeine Arbeitstechniken“ bzw. bei den Arbeitsvorschriften und Experimentalprotokollen angegeben:

- Gradienten-HPLC Flexar mit PDA Plus Detektor (Firma PerkinElmer)
- Isokratische HPLC (Firma Sunchrom), mit SunFlow100, Degasser 24, und Spectraflow 500- oder SpectraFlow 501-Detektor (wechselnd) ausgestattet, und Basic Marathon 816 HPLC Autosampler (Firma Spark Holland)

## 8.2 Materialien

### 8.2.1 Geräte

Flash-Chromatographie: Reveleris X2 (Firma Grace) ausgerüstet mit drei UV-VIS-Detektionswellenlängen und einem Lichtstreuendetektor (ELSD). Als stationäre Phase wurden HP Si 24 g-NP-Säulen genutzt. Methodendetails sind bei den Arbeitsvorschriften und Experimentalprotokollen angegeben.

Rumpfversion einer präparativen High-Pressure Liquid Chromatography (HPLC): Aus Altbeständen wurde eine Rumpfversion einer präparativen HPLC aufgebaut, die über eine der beiden Pumpen (Modell 305 Pump) analog gesteuert werden konnte. Bestandteile: 305 pump, 306 pump, 806 manometric module, 811C dynamic mixer, UV-VIS-Detektor 155, 5 mL injection loop (Firma Gilson). Zur Trennung wurde eine HiBar-RP-Säule (Pre-Packed Column RT 250-25, LiChrospher 100 RP-18e (5µm) genutzt. Das Eluieren der verschiedenen Fraktionen wurde verfolgt, indem der analoge Signalausgang (mV) an eine, von einer analytischen HPLC stammenden PC-Karte angeschlossen bzw. die Software der analytischen HPLC genutzt wurde.

Analysenwaagen: Zum Wiegen der im Rahmen dieser Arbeit isolierten Kleinstmengen wurde entweder ein Entris 224I-1S- oder ein Secura 224-1S-Gerät (beide Sartorius Lab Instruments GmbH & Co KG) verwendet.

Laborwasseraufbereitung: Milli-Q-Gerät (Merck Millipore).

Lichtquellen: UVA-LED-Lichtquellen der Firma Sahlmann Photochemical Solutions<sup>[222]</sup>: Auf Kühlkörpern sind jeweils drei LEDs (mit Wärmeleitpaste verbunden) linear angeordnet befestigt (vgl. Abbildung 32C auf S.126 im didaktischen Teil). „Alte UVA-LED-Lichtquellen“ meinen dabei Geräte, in welchen LEDs vom Typ Nichia-NCzUM55A 365 nm 4chip UV-LEDs (opt. Leistung ges. typ. 3400 mW, FWHM 10 nm, Emissionsmaximum bei 367-368 nm), und „neue UVA-LED-Lichtquellen“ meinen Geräte, in welchen LEDs vom Typ NVSU233A-U365 365 nm UV-LEDs (opt. Leistung ges. typ. 3x 1400 mW, FWHM 10 nm, Emissionsmaximum bei 368 nm), verbaut sind. „Neue“ UVA-LED-Lampen sollten relativ zu „alten“ UVA-LED-Lampen sowohl eine intensivere Strahlungsintensität als auch LED-Bauartbedingt anteilig mehr längerwelliges Licht emittieren. Das Emissionsmaximum sei etwas rotverschoben (Aussagen des Lieferanten Dr. B. Sahlmann, Firma Sahlmann Photochemical Solutions<sup>[222]</sup>). Es waren keine Geräte zur Messung der Bestrahlungsstärke verfügbar (vgl. S.65 ff.).

UV-Röhrenlichtquellen folgender Emissionswellenlängenbereiche wurden verwendet (Angabe des Maximums): UVA (365 nm, Firma Philips, Modell-Nr. 157529 - PL-S 9W/08 Compact, fluorescent black light), UVB (313 nm, Firma Philips, Modell-Nr. UV-B PL-S 9W/01/2p G23, for light therapy) und UVC (254 nm, Firma Philips, Modell-Nr. 325126 9-Watt PL-S TUV, for water sterilization). Weitere Details sind in den *Supporting Information* der entsprechenden Publikation genannt<sup>[29]</sup> (vgl. auch S.126 ff. im didaktischen Teil). Auch hier wurde absätzungsweise unterschieden zwischen „neuen“ und „alten“ UVB-Röhrenlichtquellen. „Neue“ UVB-Röhrenlampen sollten relativ zu „alten“ UVB-Röhrenlampen sowohl eine intensivere Strahlungsintensität als auch anteilig mehr kurzwelliges Licht emittieren (Ratschlag Dr. B. Sahlmann, Firma Sahlmann Photochemical Solutions<sup>[222]</sup>). Bei UVA- und UVC-Röhrenlampen wurde das Lampenalter nicht betrachtet.

Selbst-konstruierte Geräte: Die meisten selbst-konstruierten Geräte, die im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurden, sind im *Journal of Chemical Education* publiziert worden<sup>[29]</sup> (vgl. *low-cost-Equipment*, S.126 ff.). Außerdem wurde eine große Einhausung für präparative Ansätze inkl. Metallhalterung für vier UV-Röhrenlampen-Fassungen und Vorschaltgeräte konstruiert. Sie ist in Abbildung 54A,B im Rahmen einer Auswahl an apparativen Aufbauten gezeigt.

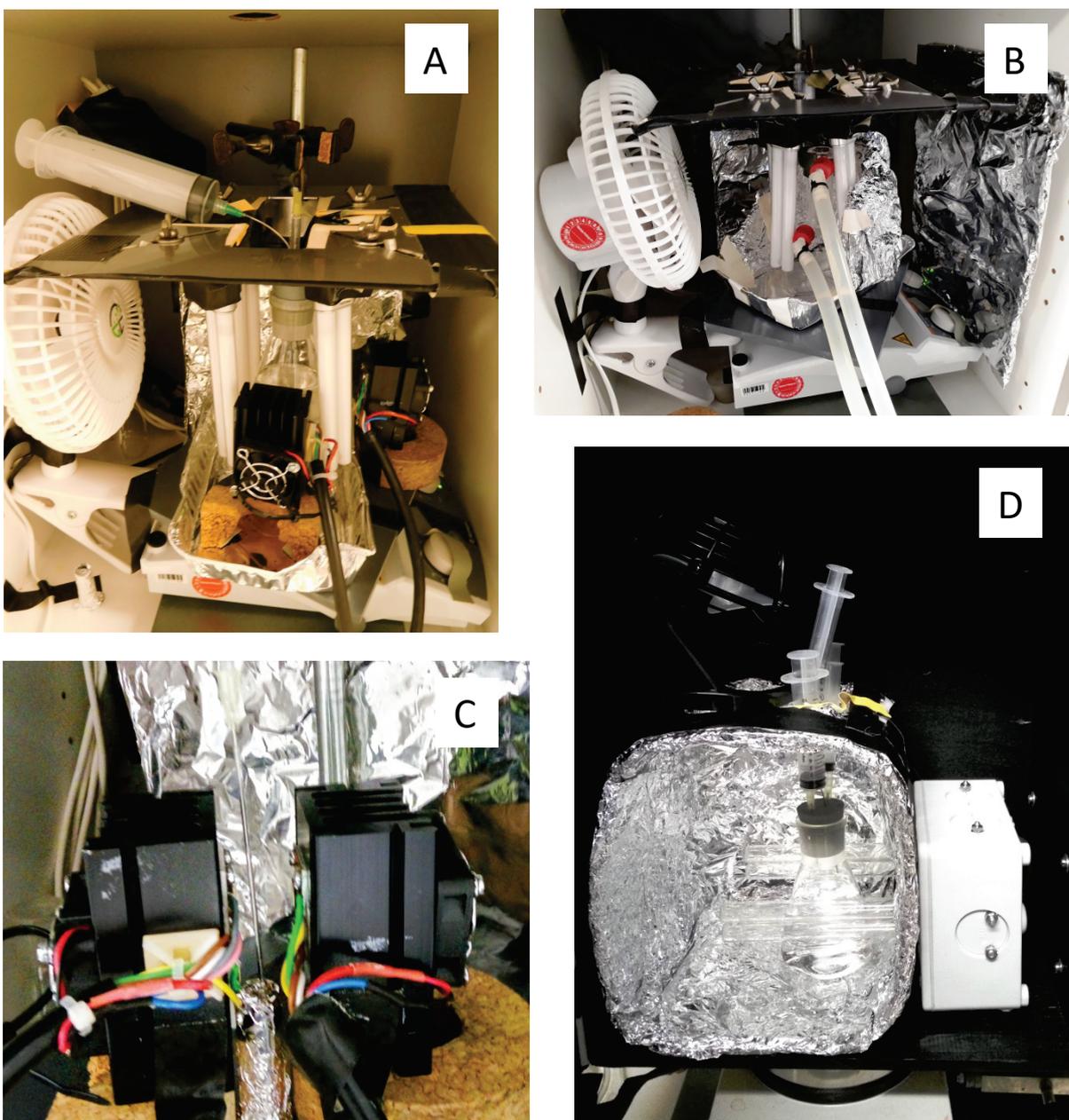


Abbildung 54: Exemplarische Auswahl apparativer Setups für die Experimente dieser Arbeit, jeweils aufgebaut in einer einem Luftwechsel unterliegenden Einhausung.

Verschiedene Arten von Lichtquellen, Ventilatoren und „Aluminiumfolien-Reflektoren“ sind gezeigt.

A: Präparativer 300 mL-Ansatz für das Butyrophenon-System mit 4x UVB- und 2x UVA-LED-Lichtquellen.

B: 3 mL-Mikromaßstabsansatz im Quarz-Temperiermantel mit 4x UVB-Lichtquellen.

C: Aufbau zur Positionierung eines 1 mL-Borosilikat-Vials zwischen den beiden UVA-LED-Lichtquellen („high-intensity“ (HI)-Bedingungen).

D: Aufbau zur Bestrahlung präparativer 100 mL-Ansätze mit 2x UVC-Lichtquellen (Ventilator Kühlung von oben durch eine Öffnung).

### 8.2.2 Chemikalien und Labormaterialien

Im Folgenden sind die wichtigsten der verwendeten Chemikalien und Labormaterialien aufgeführt. Weitere, zur typischen Ausstattung eines organisch-chemischen Laboratoriums gehörende Materialien sind nicht genannt. Auch sind bei häufig genutzten Materialien nur die meist eingesetzten genannt; in Ausnahmen genutzte Chemikalien anderer Lieferanten sind nicht aufgelistet.

Aceton (100%, Rectapur, 0,2% H <sub>2</sub> O)	VWR Chemicals
Acetylaceton (≥ 98%)	Sigma-Aldrich
Acetonitril (≥ 99,9%, H <sub>2</sub> O ≤ 0,02%, LiChrosolv <sup>®</sup> , Qual. für die Chrom.)	Merck
Acetonitril (99,8%, wasserfrei, max. 0,001% w/w H <sub>2</sub> O)	VWR Chemicals
Acetophenon (≥ 98%, Food Grade) und (99%, Reagent Plus <sup>®</sup> )	Sigma-Aldrich (beide)
Acetophenon-Pinakol (Stereoisomerengemisch, "rare and unique chemicals", keine Angabe zur Reinheit)	Sigma-Aldrich
Aluminiumtrichlorid (≥ 98%, wasserfrei)	Merck
Argon (99,999%, H <sub>2</sub> O < 2 ppm-mol, O <sub>2</sub> < 2 ppm-mol)	AlphaGaz, Air Liquide
Benzol (99,8%, wasserfrei)	Sigma-Aldrich
Benzol (99,9%, 0,01% H <sub>2</sub> O, Analar Normapur)	VWR Chemicals
Benzophenon (≥ 99,9%, zur Synthese)	Merck
Bleioxid (99,998% bzw. 99,995%)	Sigma-Aldrich bzw. Carl Roth
Butyrophenon (≥ 98,0%, zur Synthese)	Merck
2-Chlor-Acetophenon (≥ 98%)	Sigma-Aldrich
Cyclohexan (99,5%, zur Analyse)	Bernd Kraft
1,2-Dibenzoylathan (jew. >98%)	TCI und Alfa-Aesar
1,2-Dichlorethan (100%, max. 0,01% H <sub>2</sub> O, Analar Normapur)	VWR Chemicals
Dichlormethan (99,8%, 0,2% EtOH, Analar Normapur)	VWR Chemicals
Diethylether (100%, max. 0,2% H <sub>2</sub> O, GPR Rectapur)	VWR Chemicals
Decanphenon (99%)	Acros Organics
Deuteriertes Chloroform (DCCl <sub>3</sub> , 99,8 Atom% D)	Sigma-Aldrich
Deuteriertes Benzol (D <sub>6</sub> -Benzol, 99,6 Atom% D)	Sigma-Aldrich
Deuteriertes Methanol (CD <sub>3</sub> OD, ≥ 99,8 Atom% D)	Sigma-Aldrich
Dünnschichtchromatographie-Plättchen F <sub>254</sub>	Merck
Ethanol (99%, Rectapur, vergällt mit MEK, Denat.-benzoat, 2-Prop.)	VWR Chemicals
Ethylacetat (99,9%, Rectapur)	VWR Chemicals
Essigsäurechlorid (≥ 98%, zur Synthese)	Merck
2-( <sup>13</sup> C)-Essigsäurechlorid (99 Atom% <sup>13</sup> C)	Sigma-Aldrich

---

Hexanophenon (99%)	Sigma-Aldrich
Iodbromid (98%)	Sigma-Aldrich
Kaliumcarbonat („reinst“)	Bernd Kraft
Kieselgel 60 (200 µm)	VWR Chemicals
Kieselgel 40 (200 µm)	Fluka Analytical
Lithiumdiisopropylamid-Lösung (1 M, 5,5 mmol in THF/Hexan)	Sigma-Aldrich
Methanol (≥ 99,8%, H <sub>2</sub> O < 0,03%, LiChrosolv <sup>®</sup> , Qual. für die Chrom.)	Merck
1-Naphthol (≥ 99%, zur Analyse)	Merck
Naphthalin („rein“)	Riedel-de Haën
Natriumhydroxid (50%ige Lösung in H <sub>2</sub> O, GPR Rectapur)	VWR Chemicals
Octanophenon (≥ 99%)	Acros Organics
2-Pentanon (≥ 98%)	Sigma-Aldrich
2-Phenacylacetonitril (97%)	Sigma-Aldrich
1-Phenylcyclobutanol (95%)	Enamin
Peroxid-Teststäbchen MQuant	Merck
Peroxid-Teststäbchen Quantofix	Macherey-Nagel
1-Propanol (> 99,5%, zur Analyse ACS)	Bernd Kraft
2-Propanol (100%, H <sub>2</sub> O < 0,1%, Hipersolv for HPLC)	VWR Chemicals
Propiophenon (≥ 99%)	Sigma-Aldrich
Propionsäurechlorid (98%, zur Synthese)	Merck
Salzsäure (37%, Analar Normapur)	VWR Chemicals
1-Tetralon (≥ 96%, zur Synthese)	Merck
Tetrahydrofuran (≥ 99,9%, H <sub>2</sub> O ≤ 50 ppm, Rotidry <sup>®</sup> )	Carl Roth
Valerophenon (99%)	Sigma-Aldrich
Vinylacetat (≥ 99%, zur Synthese, stabilisiert)	Merck
Wasser (bidest.)	Anlage der Provalids GmbH
Wasser (Millipore-Qualität) <sup>37</sup>	Milli-Q-Gerät

---

<sup>37</sup> Wenn nichts anderes angegeben ist, dann ist bei Nennung von Wasser bzw. H<sub>2</sub>O die Millipore-Qualität impliziert.

## 8.3 Methoden und Arbeitstechniken

### 8.3.1 Allgemeine Arbeitstechnik - Bestrahlung von präparativen Ansätzen

Die folgenden Informationen gelten, wenn keine anderen Angaben gemacht werden: Die zu bestrahlenden Verbindungen wurden, gelöst in ACN, in einem verschlossenen Einhalskolben (Borosilikat) oder Erlenmeyerkolben mit Schliff (Borosilikat, 300 mL, oder Quarz, 100 oder 300 mL Reaktionsvolumen) unter Rühren mit einem Magnetrührer, Ventilator Kühlung und Sauerstoffausschluss photochemisch umgesetzt. Zum Sauerstoffausschluss wurden die Verschlüsse der Reaktionsgefäße (Gummistopfen) mittels zweier Spritzenkanülen (Ein- und Ausgang) durchstoßen, unter Rühren mit einem geringen Argonstrom für 5 min oder durch dreimal heftigeres *flushing* für jew. 20 s gespült und anschließend mit Spritzen verschlossen; die Bestrahlung der Reaktionsvolumina erfolgte in verschlossenen, einem Luftwechsel unterliegenden Einhausungen, wobei die Temperatur je nach Bestrahlungsdauer und Temperatur der Laborluft in etwa zwischen 25-35°C variierte (vgl. *low-cost-Equipment*, S.126 ff.). Die Ansätze wurden über einem Aluminiumpfännchen positioniert, das als Reflektor wirkte. Teilweise standen die Einhalskolben in schmalen Kork-Ringen, und teilweise wurden weitere Aluminiumfolien-Segmente an mehreren Seiten des Reaktionsansatzes als Reflektor hinzugefügt. Die Lichtquellen wurden je nach Typ in folgenden Abständen zum Reaktionsvolumen positioniert:

- Das Reaktionsvolumen wurde zwischen zwei horizontal angeordneten UV-Röhrenlampen mittig positioniert (ca. 1 mm Abstand jew. an der schmalsten Stelle).
- Eine oder zwei UVA-LED-Lichtquellen wurden, auf derselben Höhe wie auch das Reaktionsvolumen stehend, in jeweils ca. 1 cm Abstand zum Reaktionsvolumen positioniert.
- Vier UV-Röhrenlampen wurden vertikal-hängend symmetrisch um des Reaktionsvolumen positioniert (ca. 4 cm Abstand jeweils an der nächsten Stelle). Zusätzlich wurden zwei UVA-LED-Lichtquellen auf derselben Höhe wie auch das Reaktionsvolumen stehend, in jeweils ca. 1 cm Abstand zum Reaktionsvolumen positioniert (vgl. Abbildung 42 im didaktischen Teil und Abbildung 54 im Geräte-Teil).

Wenn zu verschiedenen Bestrahlungszeiten Proben entnommen wurden (0,5 oder 1 mL), dann wurde vor dem Fortsetzen der Bestrahlung entweder erneut mit Argon gespült (2 min), oder es wurde ein Stopfen genutzt, der einen verschließbaren Kanal (Spritzenkorpus mit Luer-Lock-Kappe) aufwies, durch den rasch ohne Unterbrechung eine lange Spritzenkanüle hindurchgeführt werden konnte. Nach Bestrahlungsende wurde die Peroxid-Abwesenheit mit Teststäbchen kontrolliert.

Proben der Gasphase wurden durch zwei als Kolbenprober fungierende 50 mL-Luer-Lock-Spritzen aufgefangen. Zur Homogenisierung der Gasphase wurde dabei nach Bestrahlungsende zunächst, unter Aufrechterhalten des verschlossenen Ansatzes, der Inhalt der einen Spritze in die andere Spritze gespült (und umgekehrt). Die Spritze wurde abgetrennt und sehr rasch verschlossen (Luer-Lock-Verschluss), und anschließend innerhalb einer halben Stunde zur Gasanalytik gebracht.

### 8.3.2 Allgemeine Arbeitstechnik - Bestrahlung von Mikromaßstabsansätzen

Die folgenden Informationen gelten, wenn keine anderen Angaben gemacht werden: Die zu bestrahlenden Verbindungen wurden, gelöst in ACN, in einem verschlossenen Mikromaßstabsreaktionsgefäß (HPLC-Borosilikat-Vial, 1 mL Reaktionsvolumen oder Quarz-Reagenzglas, 3 mL Reaktionsvolumen) unter Rühren mit einem Kleinst-Magnetrührer und unter Sauerstoffausschluss photochemisch umgesetzt. Zum Sauerstoffausschluss wurden die Verschlüsse der Reaktionsgefäße (Gummistopfen oder Vialdeckel-Septen) mittels zweier Spritzenkanülen (Ein- und Ausgang) durchstoßen, unter Rühren mit einem geringen Argonstrom für 2-3 min gespült und anschließend mit Spritzen verschlossen. Die Bestrahlung der Reaktionsvolumina erfolgte in verschlossenen, einem Luftwechsel unterliegenden Einhausungen, wobei die Temperatur je nach Bestrahlungsdauer und Temperatur der Laborluft in etwa zwischen 25-35°C variierte; die Ansätze wurden entweder durch einen Ventilator gekühlt, oder durch Nutzung eines Quarzmantels temperiert (vgl. *low-cost-Equipment*, S.126 ff.). Bei letzterem wurde in Quarz-Reagenzgläsern gearbeitet und die Reaktionstemperatur wird angegeben. Die Ansätze wurden über einem Aluminiumpfännchen positioniert, das als Reflektor wirkte. Teilweise wurden weitere Aluminiumfolien-Segmente an mehreren Seiten des Reaktionsansatzes als Reflektor hinzugefügt. Bei Mikromaßstabsansätzen wurden bei Wahl von UVB- oder UVC-Licht Reaktionsgefäße aus Quarzglas genutzt. Die Lichtquellen wurden je nach Typ in folgenden Abständen zum Reaktionsvolumen positioniert:

- Das Reaktionsvolumen wurde zwischen zwei horizontal angeordneten Röhren-UV-Lampen (vgl. *low-cost-Equipment*, S.126 ff.) mittig positioniert.
- Eine oder zwei UVA-LED-Lichtquellen wurden, auf derselben Höhe wie auch das Reaktionsvolumen stehend, in jeweils ca. 1 cm Abstand zum Reaktionsvolumen positioniert (im Rahmen dieser Arbeit als so genannte *high-intensity*-(HI)-Bedingungen bezeichnet).

Wenn Proben zu verschiedenen Bestrahlungszeiten entnommen wurden (100 µL), dann wurde vor dem Fortsetzen der Bestrahlung erneut mit Argon gespült (2 min). Zur Bestrahlung bei definierten Temperaturen (isotherm) wurde der dafür angefertigte Quarz-Temperiermantel (vgl. <sup>[29]</sup>) zusammen mit Quarz-Reagenzgläsern und einem Temperierbad genutzt, das Millipore-Wasser als Temperiermedium enthielt.

### 8.3.3 Bestrahlung und Probenvorbereitung von 2-Pentanon oder Aceton

2-Pentanon (0,05 M, 1,325 mL, 12,5 mmol) oder Aceton (0,05 M, 0,92 mL, 12,5 mmol) wurden bei jeweils identischen Bestrahlungsparametern in jew. 250 mL ACN umgesetzt (2,5 h bestrahlt mit vier UVC-Röhrenlampen in jew. ca. 4 cm Abstand zu demselben Quarz-Erlenmeyerkolben, Temp. ca. 30°C). Es gilt weiterhin das in der „Allgemeine Arbeitstechnik - Bestrahlung von präparativen Ansätzen“ Genannte. Nachdem ca. 25 mL Gasvolumen in der Kolbenprober-Spritze aufgefangen wurden, blieb dieses Volumen konstant, woraufhin die Bestrahlung beendet wurde.

Nach Bestrahlungsende wurde das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt (40°C, sukz. bis 120 mbar) und dabei direkt nach dem letzten sichtbaren Kondensat-Tropfen gestoppt.

Der gelblich-orangene, ölige Rückstand wurde zuerst mit 3 mL Millipore-H<sub>2</sub>O und danach mit 300 µL ACN versetzt, so dass eine klare Lösung erhalten wurde die nur wenige Inhomogenitäten enthielt. Zur HPLC-Messung wurden die Proben 1:10 mit Laufmittel (H<sub>2</sub>O 90% : ACN 10% v/v) verdünnt. Für die Aufstock-Versuche wurden 100 µL Acetylaceton in 1 mL Laufmittel gelöst. Von dieser Lösung wurden 0,5 µL in die bereits gemessene Probe gegeben und die Probe erneut gemessen.

### 8.3.4 Analytisches HPLC-Trennsystem „für das 2-Pentanon-System“

Basierend auf dem isokratischen HPLC-Gerät (Firma Sunchrom) wurde folgende Methode zur Untersuchung des 2-Pentanon-Systems erarbeitet: Macherey-Nagel-Säule EC 250/4.6 Nucleosil 120-5 C18 (250 x 4.6 mm, 5 µm, 120Å), Flussrate 0,5 mL min<sup>-1</sup>, Detektion bei 200 nm, Injektionsvolumen 20 µL. Zusammensetzung der instationären Phase H<sub>2</sub>O 90% : ACN 10% (v/v). Nach jeder Messung wurde das System regeneriert durch Spülen mit H<sub>2</sub>O 10% : ACN 90% (v/v), Flussrate 1,0 mL min<sup>-1</sup> für 40 min.

### 8.3.5 Analytisches HPLC-Trennsystem „für das Butyrophenon-System“

Basierend auf dem Gradienten-HPLC-Gerät Flexar (Firma PerkinElmer) wurde folgende Methode zur analytischen Untersuchung des Butyrophenon-Systems erarbeitet<sup>[207]</sup>: Säulentandem (Angabe in Flussrichtung): Phenomenex Luna C18(2) (60 x 4.00 mm, 3 µm, 100 Å), Phenomenex Inertsil ODS (150 x 4.60 mm, 3 µm, 100 Å), Flussrate 1,0 oder 0,9 mL min<sup>-1</sup> (bei längerem Säulentandem-Gebrauch wurde die Flussrate aufgrund des hohen Gegendrucks reduziert), Detektion bei 200 nm, Injektionsvolumen 20 µL. Zusammensetzung der instationären Phase: Kanal A: MeOH 40% : H<sub>2</sub>O 60%, Kanal B MeOH 100%.

Methode mit einer Flussrate von 1,0 mL min<sup>-1</sup>: Vorspülen (3 min) 52%A 48%B (MeOH 69% : H<sub>2</sub>O 31%), isokratisch (11,5 min) 52%A 48%B (MeOH 69% : H<sub>2</sub>O 31%), Gradient (30 min) zu 05%A 95%B (MeOH 98% : H<sub>2</sub>O 02%, Curve -4,0), Nachspülen (3,5 min) 52%A 48%B (MeOH 69% : H<sub>2</sub>O 31%). Zwischen den jeweiligen Probenmessungen wurden Blank-Messungen unter Injektion von Laufmittel durchgeführt: Blank-Lauf (7 min) 52%A 48%B (MeOH 69% : H<sub>2</sub>O 31%).

Methode mit einer Flussrate von 0,9 mL min<sup>-1</sup>: Vorspülen (3 min) 52%A 48%B (MeOH 69% : H<sub>2</sub>O 31%), isokratisch (13 min) 52%A 48%B (MeOH 69% : H<sub>2</sub>O 31%), Gradient (33 min) zu 05%A 95%B (MeOH 98% : H<sub>2</sub>O 02%, Curve -4,0), Nachspülen (4 min) 52%A 48%B (MeOH 69% : H<sub>2</sub>O 31%). Zwischen den jeweiligen Probenmessungen wurden Blank-Messungen unter Injektion von Laufmittel durchgeführt: Blank-Lauf (7,5 min) 52%A 48%B (MeOH 69% : H<sub>2</sub>O 31%).

Probenvorbereitung: Zur Messung wurden die Proben meist um den Faktor 10 mit Laufmittel verdünnt. Teilweise wurde auch um den Faktor 100 oder 1:11, 1:111 bzw. 1:1111 verdünnt (Volumenangabe, Experimente im Rahmen der Bachelorarbeit von Herrn Tobias Unglaub<sup>[220]</sup>).

### 8.3.6 „Anfängliches Butyrophenon-Trennsystem 1“

Basierend auf dem analytischen und isokratischen HPLC-Gerät (Firma Sunchrom) wurde folgende Methode zur Untersuchung des Butyrophenon-Systems am Anfang dieser Arbeit genutzt: Agilent-Säule Zorbax Eclipse XDB-C8 (4.6 x 150 mm, 5  $\mu\text{m}$ , 80  $\text{\AA}$ ), Flussrate 0,5 mL  $\text{min}^{-1}$ , Detektion bei 254 nm, Injektionsvolumen 20  $\mu\text{L}$ . Zusammensetzung der instationären Phase ACN 80% : H<sub>2</sub>O 20% (v/v).

### 8.3.7 „Anfängliches Butyrophenon-Trennsystem 2“

Basierend auf dem analytischen und isokratischen HPLC-Gerät (Firma Sunchrom) wurde folgende Methode zur Untersuchung des Butyrophenon-Systems am Anfang dieser Arbeit genutzt: Phenomenex-Säule Luna C18(2) (250 x 3 mm, 5  $\mu\text{m}$ , 100  $\text{\AA}$ ), Flussrate 0,5 mL  $\text{min}^{-1}$ , Detektion bei 190 nm, Injektionsvolumen 20  $\mu\text{L}$ . Zusammensetzung der instationären Phase MeOH 80% : H<sub>2</sub>O 20% (v/v).

### 8.3.8 Allgemein Arbeitstechnik - Aufstock-Methodik

Zum Aufstocken der analytischen HPLC-Signale vermuteter Komponenten mit authentischen, käuflich erworbenen Komponenten wurde ca. 0,5 - 1  $\mu\text{L}$  (Flüssigkeiten) bzw. ein kleiner Krümel (Feststoffe) in die jeweilige Lösung oder (dann möglichst wenig Substanz) in die bereits in Laufmittel verdünnte Probe gegeben. Im Fall von Löslichkeitsbeschränkungen wurden die geschilderten Mengen vor Zugabe zur Probe im organischen Teil des jew. Laufmittels in einem größeren Volumen gelöst und in als Lösung hinzu pipettiert.

## 8.4 Präparative photochemische Umsetzungen

### 8.4.1 Bestrahlung von Butyrophenon in Acetonitril („Butyrophenon-System“)

Das Butyrophenon-System wurde in mehreren Experimenten untersucht. Im Folgenden sind die Arbeitsprotokolle zugeordnet. Die Informationen der Strukturaufklärung sind im Anschluss daran zusammengefasst aufgeführt:

A: Ansatz 1 (A10-07-18, „Reihe U“)

B: Ansatz 2 (A21-08-17)

Bestrahlung des Butyrophenon-Systems Ansatz 1 („Reihe U“)

Photoreaktion (A10-07-18): Butyrophenon (2,25 mL, 0,05 M) wurde in Acetonitril (Qualität für die Chromatographie, 290 mL) mit zwei alten UVA-LED-, vier neuen UVB-Röhrenlichtquellen und umgeben von Aluminiumfolien-Reflektoren in einem 300 mL-Quarz-Erlenmeyerkolben mit Schliiff (Allgemeine Arbeitstechnik - Bestrahlung von präparativen Ansätzen) nach Sauerstoffausschluss durch Spülen mit Argon (5 min) unter Ventilator Kühlung und Rühren bestrahlt (4 h). Mittels einer als Kolbenprober genutzten Spritze konnte sich die Gasphase unter Aufrechterhalten des Luftausschlusses ausdehnen. Die Temperatur der Reaktionsmischung betrug nach Beendigung der Bestrahlung ca. 25°C. Der Ansatz wurde bis zur Aufarbeitung verschlossen unter Argon aufbewahrt.

Aufarbeitung: Der Peroxidtest war negativ und der pH-Wert unverändert neutral. 2,5 mL wurden als Probe für die HPLC-Untersuchung abgetrennt. Weitere 182 mL wurden abgetrennt, und das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt (sukz. bis 130 mbar, 60°C). Der stark nach Acetophenon riechende, flüssige Rückstand wurde volumetrisch mit einer Eppendorf-Pipette auf ca. 1 mL bestimmt.

Nass-chemische Trennung und Vorbereitung der Chromatographie: Der Rückstand wurde in EE gelöst und zum Entfernen flüchtiger Komponenten flächig verteilt in einer Kristallisierschale über Nacht im Abzug offen aufbewahrt. Am nächsten Tag (17-07-18) war kein Acetophenon-Geruch mehr wahrnehmbar. Der Rückstand wurde wieder in EE gelöst und erneut durch Stehenlassen eingeeengt, so dass Kristallisation einsetzte, aber auch noch Lösung vorhanden war. Die Kristalle wurden abgetrennt; es wurden 59,6 mg 1,2-Dibenzoylathan (verifiziert via HPLC) erhalten. Die noch vorhandene Lösung wurde in eine zweite Kristallisierschale überführt und das Lösemittel erneut offen stehend verdampfen gelassen. Der Rückstand wurde gelöst in 60 mL MeOH. Nicht aufgelöste Kristalle wurden von der Lösung abgetrennt, in EE gelöst und in einer Kristallisierschale offen stehen gelassen. Nach Verdampfen des EE wurden 13,8 mg 1,2-Dibenzoylathan (verifiziert via HPLC) erhalten. Zu der in 60 mL MeOH gelösten Fraktion wurde eine Mischung (31 mL H<sub>2</sub>O und 9 mL MeOH) zur Vermeidung von Präzipitation langsam unter Rühren hinzugegeben, so dass ca. 100 mL Lösung (MeOH 69% : H<sub>2</sub>O 31% v/v) erhalten wurden.

Chromatographie: Aus der 100 mL-Lösung wurden jeweils 5 mL injiziert bzw. für vier präparative HPLC-Trennungen verwendet (17-07-18 bis 20-07-18). Methodenparameter (Laufmittelmischungen sind als v/v angegeben): Hibar-RP-Säule, Detektion bei 200 nm, 15 mL min<sup>-1</sup> Volumenstrom, 5 min anfahren (69% MeOH : 31% H<sub>2</sub>O), 40 min isokratisch (69% MeOH : 31% H<sub>2</sub>O), 60 min linearer Gradient (von 69% MeOH : 31% H<sub>2</sub>O bis 90% MeOH : 10% H<sub>2</sub>O), 60 min linearer Gradient (von 90% MeOH : 10% H<sub>2</sub>O bis 100% MeOH : 0% H<sub>2</sub>O).

Die Fraktionen wurden händig in Bechergläsern aufgefangen und geringste Mengen zwecks MS-Analytik abgetrennt. Das Laufmittelgemisch wurde jeweils durch offenes Stehenlassen im Abzug über mehrere Tage abgetrennt. Die Rückstände wurden in DCCl<sub>3</sub> gelöst und den Fraktionen entsprechend vereinigt. Nach Einengen der Lösungen (ca. 150 µL jeweils) durch offenes Stehenlassen im Abzug wurden die Fraktionen NMR- und IR-spektroskopisch untersucht.

Erhaltene, im Folgenden betrachtete vereinigte Fraktionen: P1 (0,45 mg), P4 (3,9 mg), P5 (15,1 mg), P6 (2,8 mg), P7 (1,9 mg), P8 (2,3 mg), P9 (2,8 mg), P10 (ca. 0,5 mg geschätzt) und P11 (ca. 0,5 mg geschätzt). Hochgerechnet auf den Gesamtansatz wurden ca. 194 mg 1,2-Dibenzoylathan erhalten:

{59,6 mg (Annahme 90% Reinheit) + 13,8 mg (Annahme 98% Reinheit) + 5x Fraktion P5 (Anteil 1,2-Dibenzoylethan, d.h. approx. unter Abzug der Pinakol-Menge aus Fraktion P4)} x 1,58 (Aufteilungsfaktor des Ansatzes) = ca. 194 mg. Die hochgerechneten Mengen der anderen Komponenten sind in Tabelle 1 (vgl. S.49) gezeigt.

#### Bestrahlung des Butyrophenon-Systems Ansatz 2

Photoreaktion (A21-08-17): Analog Ansatz 1 in einem Borosilikat-Reaktionsgefäß.

Aufarbeitung: Der Peroxidtest war negativ und der pH-Wert unverändert neutral. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt (60°C, 300 mbar). Zu dem erhaltenen flüssigen Rückstand wurden 35 mL MeOH zugegeben. Danach wurden zu der klaren Lösung 115 mL H<sub>2</sub>O zugegeben, so dass eine milchig-trübe Phase resultierte. Das Lösemittelgemisch (als „Schleppmittel“ für darin lösliche Komponenten) wurde unter reduziertem Druck entfernt (zunächst 60°C, 175 mbar, gefolgt von 70°C, 40 mbar). Der Rückstand wurde in 10 mL EE gelöst, und danach wurden 20 mL Cy unter starkem Schwenken hinzugegeben. Die Lösung wurde in eine große Kristallisierschale überführt, und die Lösemittel soweit verdampfen gelassen, dass noch ca. 2 mL gelbliche Lösemittelphase in der Kristallisierschale verteilt waren. Daneben trat Kristallbildung auf.

Der gelbliche Überstand wurde entfernt, und die festen Rückstände zweimal mit jeweils ca. 2,5 mL EtOH gewaschen. Die jeweilige EtOH-Phase wurde mit dem gelblichen Überstand vereinigt. Das Lösemittel des gelblichen Überstands wurde unter reduziertem Druck entfernt (60°C, 170 mbar). Es wurden ca. 60 µL gelblicher Rückstand erhalten.

Die Kristalle wurden mit EE gelöst, in einen Kolben überführt und das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt (60°C, 180 mbar). An der Kolbeninnenwand wurden farblose Stoffanhaftungen erhalten, und am Kolbenboden eine gelblich-viskose Flüssigkeit. Letztere wurde entfernt. Die farblosen Stoffanhaftungen wurden wieder in EE gelöst und über Nacht im Kolben im Abzug offen stehen gelassen. Es wurden ein leicht gelblicher Überstand und Kristalle erhalten. Mehrere scharfkantig aussehende Kristalle wurden entnommen. Der gelbliche Überstand wurde abgetrennt und die Kristalle wiedergelöst in EE. Die Lösung wurde in eine Kristallisierschale überführt und das Lösemittel erneut über Nacht verdampfen gelassen, so dass farblose Kristalle erhalten wurden. Sowohl die scharfkantigen Kristalle als auch weitere aus der Kristallisierschale wurden mikroskopisch untersucht. Geeignet erscheinende Kristalle wurden röntgendiffraktometrisch untersucht.

Chromatographie: Der gelbliche Rückstand wurde in 5 mL (MeOH 80% : H<sub>2</sub>O 20% v/v) gelöst. Dabei wurden zuerst 4 mL MeOH hinzugegeben, gefolgt von der Zugabe von 1 mL H<sub>2</sub>O zur klaren Lösung unter starkem Rühren. Zum Trennlauf wurde 1 mL der Lösung injiziert. Methodenparameter (Laufmittelmischungen sind als v/v angegeben): Hibar-RP-Säule, Detektion bei 205 nm, 1 min anfahren bis zu 5 mL min<sup>-1</sup> Volumenstrom (69% MeOH : 31% H<sub>2</sub>O), 180 min isokratisch (69% MeOH : 31% H<sub>2</sub>O) bei 5 mL min<sup>-1</sup>, 60 min linearer Gradient bis zu 100% MeOH bei 10 mL min<sup>-1</sup>. Es wurden vier Fraktionen händig in Bechergläsern aufgefangen und spektroskopisch untersucht: F17 (3,5 mg), F21 (1,8 mg), F22 (0,8 mg) und F23 (1,6 mg) (Bezeichnung „Gläschen 17, 21, 22, 23“).

## 8.4.1.1 2-Phenylacetonitril (Fraktion P1)

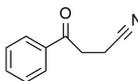


Abbildung 55: 2-Phenylacetonitril

Die Komponente P1 wurde durch Spektrenanalyse und Vergleich der Spektren mit jenen einer käuflich erworbenen Referenz als 2-Phenylacetonitril identifiziert. Nicht gezeigt sind die  $^{13}\text{C}$ -, DEPT-, HSQC- und HMBC-Spektren. In der Probe ist eine Verunreinigung enthalten, die gut ionisiert wird (vgl. MS<sup>38</sup>- und IR-Spektren). Die Spektren<sup>39</sup> wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit.

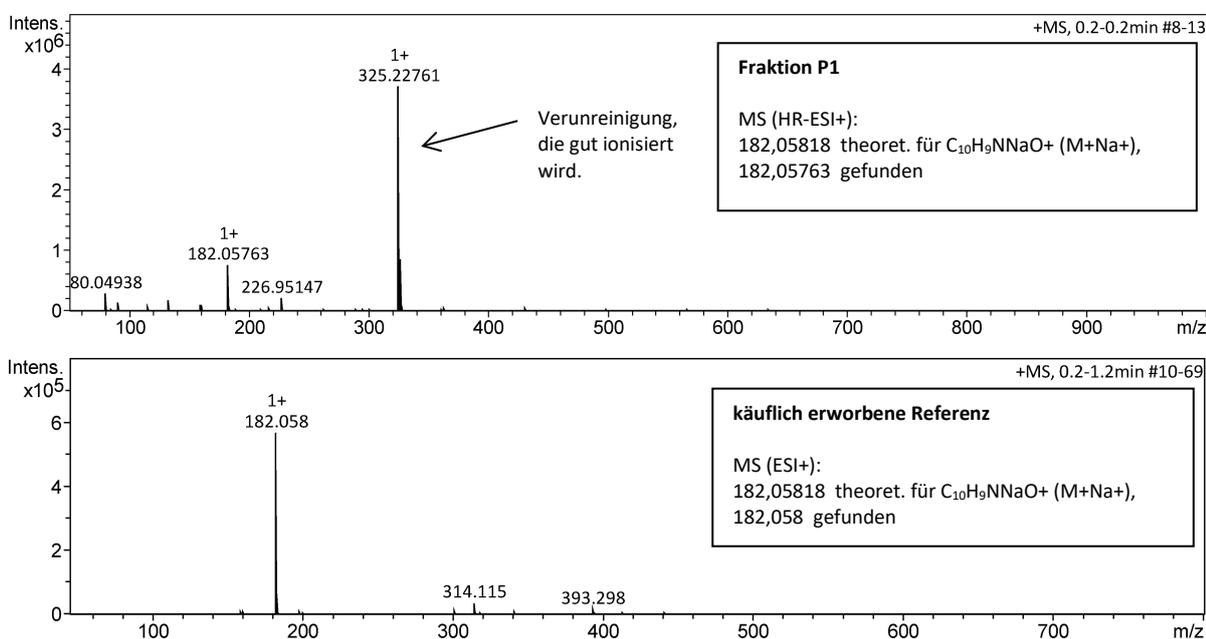


Abbildung 56: MS-Spektren der Fraktion P1.

<sup>38</sup> Anmerkung zur Genauigkeit der MS-Daten: Gemäß Informationen der MS-Abteilung der TU Darmstadt liegen den MS-Daten dieser Arbeit folgende verschiedene Auflösungen bzw. Genauigkeiten zugrunde. Dabei ist angegeben, ab welcher Nachkommastelle die gemessenen Massen „schwanken“, d.h. vom theoretischen Wert der monoisotopischen Masse abweichen.

1.) „Normale“ bzw. „Routine-“ MS-Messung (APCI+ und ESI+): Abweichungen sind ab der ersten Nachkommastelle möglich. Die MS-Abteilung gibt die Werte mit zwei Nachkommastellen an (Ausnahmefälle eine Nachkommastelle). Dies sind die kostengünstigsten Messungen.

2.) *high-resolution*-MS (APCI-HR+ und ESI-HR+): Abweichungen sind ab der dritten Nachkommastelle möglich. Die MS-Abteilung gibt fünf Nachkommastellen an. Zur hochauflösenden MS wird das Instrument jeweils durch Messung interner oder externer Referenzen in kurzem zeitlichem Abstand zur Messung kalibriert, weshalb diese Messungen deutlich teurer sind.

3.) „Ein Kompromiss“ zwischen den beiden anderen Fällen (APCI+ und ESI+): Die Abweichungen können zwischen den beiden beschriebenen Fällen liegen. Die MS-Abteilung gibt drei Nachkommastellen an (Ausnahmefälle vier Nachkommastellen). Diese Messungen wurden einige Zeit nach einer Kalibration bzw. noch am selben Tag gemessen, so dass die Genauigkeit der HR-Messung nicht garantiert werden kann. Dieser Kompromiss war nicht mit höheren Kosten verbunden.

4.) Die EI-Messungen bzw. die damit verbundenen Fragmentmuster wurden ohne Angabe von Nachkommastellen zur Verfügung gestellt.

<sup>39</sup> Anmerkung: Es wird im Folgenden jeweils eine Auswahl an spektroskopischen Daten gezeigt. In mehreren Fällen lag kein vollständiger Spektrensatz vor, es konnten jedoch eindeutige Zuordnungen durch Vergleich der vorhandenen Daten vorgenommen werden.

NMR-Daten für 2-Phenylacetonitril, Fraktion P1 (CDCl<sub>3</sub>)

Eintrag	δ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen HMBC [ppm]
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C (aus HSQC)			Typ	Kopplungen [Hz]	
1	7,95	127,70	2	CH (Ar, ortho)	m	-	127,93; 133,81; 195,29
2	7,62	133,38	1	CH (Ar, para)	m	-	127,97
3	7,50	128,54	2	CH (Ar, meta)	m	-	129,99; 135,60
4	3,39	32,38	2	CH <sub>2</sub>	t	J = 7.2	11,70; 119,09; 195,20
5	2,79	11,62	2	CH <sub>2</sub>	t	J = 7.2	34,20; 119,05; 195,15

quartäre Kohlenstoffatome (gemäß HMBC-Spektrum): 195,20; 135,60; 119,10

CH<sub>2</sub>-Paare: 4,5

NMR-Daten für 2-Phenylacetonitril, käuflich erworbene Referenz (CDCl<sub>3</sub>)

Eintrag	δ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen HMBC [ppm]
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C (aus HSQC)			Typ	Kopplungen [Hz]	
1	7,93	127,67	2	CH (Ar, ortho)	m	-	127,99; 133,90; 195,38
2	7,60	133,43	1	CH (Ar, para)	m	-	128,04
3	7,48	128,53	2	CH (Ar, meta)	m	-	129,04; 135,67
4	3,36	33,61	2	CH <sub>2</sub>	t	J = 7.2	11,78; 119,25; 195,38
5	2,75	11,85	2	CH <sub>2</sub>	t	J = 7.2	34,26; 119,25; 195,38

quartäre Kohlenstoffatome (gemäß HMBC-Spektrum): 195,38; 135,67; 119,25

CH<sub>2</sub>-Paare: 4,5

Tabelle 15: NMR-Daten <sup>40</sup> von 2-Phenylacetonitril (Fraktion P1 und eine käuflich erworbene Referenz).

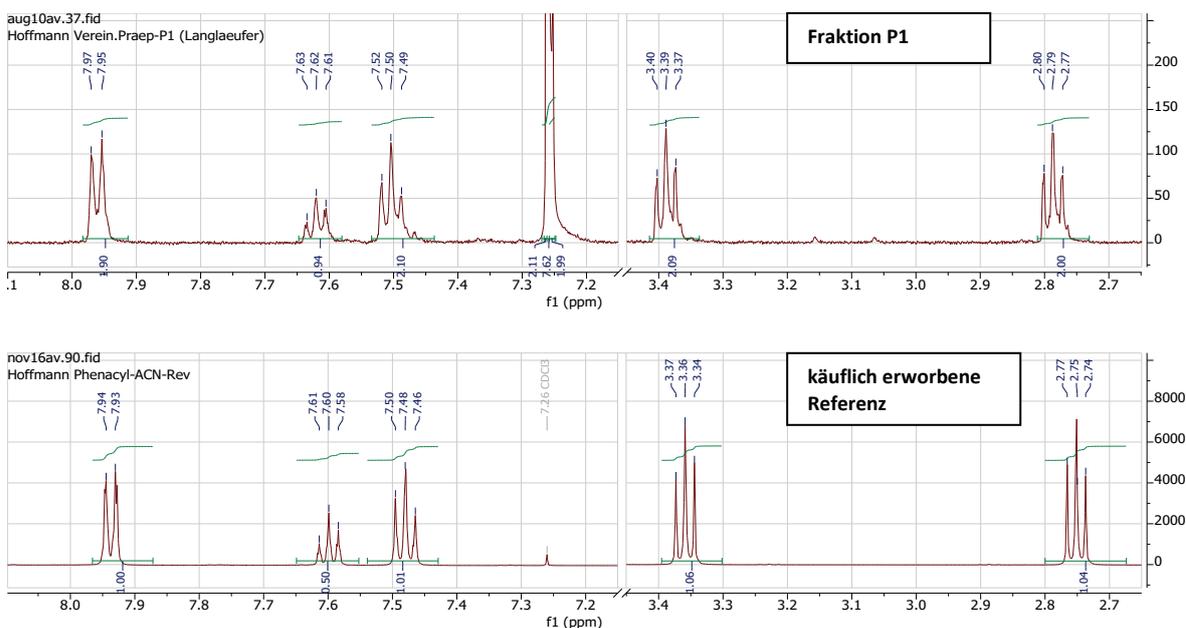


Abbildung 57: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 2-Phenylacetonitril (Fraktion P1 und eine käuflich erworbene Referenz). <sup>41</sup>

<sup>40</sup> Anmerkung: NMR-Daten sind im Rahmen dieser Arbeit in Anlehnung an Kwan und Huang <sup>[292]</sup> tabellarisch aufgeführt.

<sup>41</sup> Anmerkung: NMR-Spektren bzw. entsprechende Abbildungen wurden im Rahmen dieser Arbeit mittels des Programms MestReNova („Mnova“, Version 12.0.4-22023, Firma Mestrelab Research S.L.) ausgewertet bzw. erstellt.

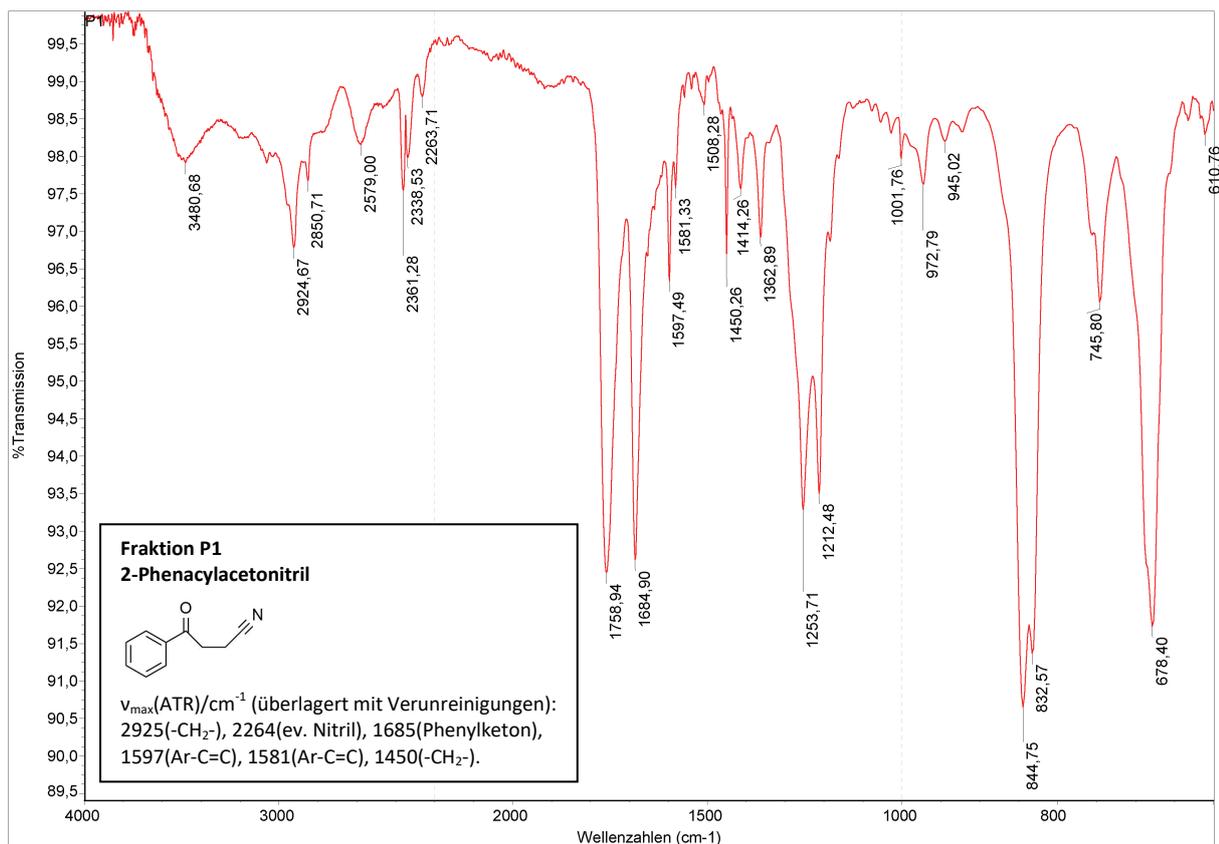


Abbildung 58: IR-Spektrum der Fraktion P1.

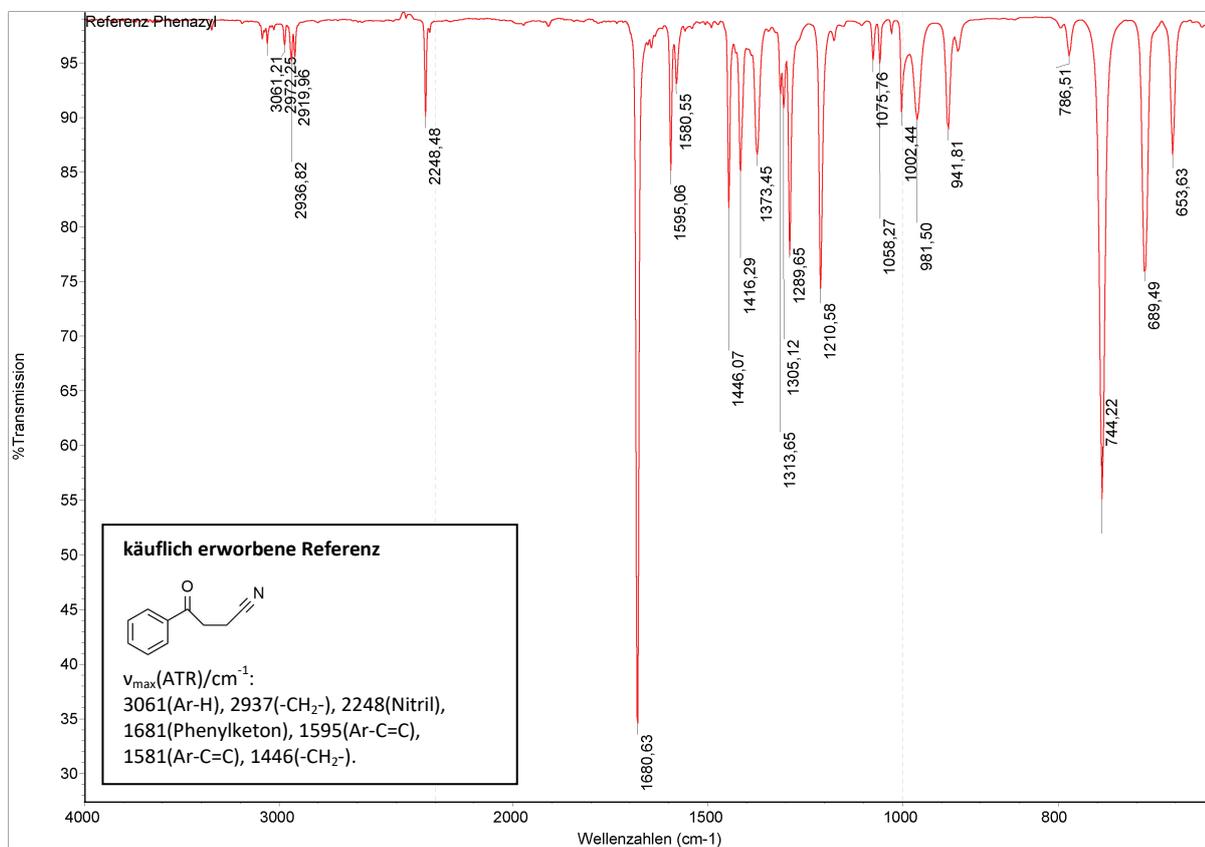


Abbildung 59: IR-Spektrum einer käuflich erworbenen Referenz von 2-Phenylacetonitril.

## 8.4.1.2 Acetophenon-Pinakol (Fraktionen P4 und P5)

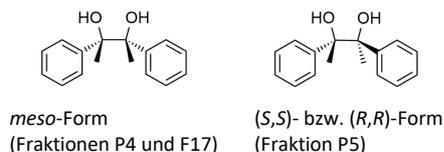


Abbildung 60: Acetophenon-Pinakol

Die Komponente P4 wurde als ein Enantiomerenpaar von Acetophenon-Pinakol (*meso*-2,3-Dihydroxy-2,3-diphenylbutan) identifiziert. Nicht gezeigt sind die Massen-, DEPT-, COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit. Vergleichbare Spektren wurden als Fraktion F17 in einem separaten Experiment erhalten. Die später eluierende Fraktion P5 enthielt (neben 1,2-Dibenzoylethan) das zu P4 diastereoisomere ACP-Pinakol-Enantiomerenpaar ((2*S*,3*S*)- und (2*R*,3*R*))-2,3-Dihydroxy-2,3-diphenylbutan). Die erhaltenen Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert und mit literaturbekannten spektroskopischen Daten verglichen. Anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der OH-Protonen<sup>[293]</sup> wurden die Fraktion P4 und die Fraktion F17 (Spektrenvergleich) der *meso*-Form (OH-H-Signal bei ca. 2,3 ppm), und die Fraktion P5 dem (*S,S*)- und (*R,R*)-Enantiomerenpaar (OH-H-Signal bei ca. 2,6 ppm) zugeordnet.

Massenspektren:

Fraktion P4:

MS (ESI+): 265,12045 theoret. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NaO}_2^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ), 265,12 gefunden.

Fraktion F17:

MS (EI+): Identifiziert durch Fragmentmuster-Vergleich mit der NIST-Datenbank<sup>[294]</sup>: Zugeordnet als Acetophenon-Pinakol, CAS-Nr. 1636-34-6,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ .

Fraktion P5:

MS (ESI+) und MS (APCI+): Es wurden keine passenden Signale gefunden, da Acetophenon-Pinakol vermutlich deutlich schlechter ionisiert wird als das ebenfalls in größeren Mengen anwesende 1,2-Dibenzoylethan (vgl. S.186).

**NMR-Daten für Acetophenon-Pinakol, *meso*-Form, Fraktion P4 ( $\text{CDCl}_3$ )**

Eintrag	$\delta$ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$ (aus HSQC)			Typ	Kopplungen	
1	7,27	127 (Bereich)	10	CH (Ar)	m	mit den Phenyl-Hs	78,61; 127 (Bereich); 143,80
2	1,61	25,14	6	$\text{CH}_3$	s	-	78,59; 126,88; 143,81

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 78,60; 143,80

$^1\text{H}$ -OH-Signal (breit) bei 2,28 ppm

**NMR-Daten für Acetophenon-Pinakol, *meso*-Form, Fraktion F17 ( $\text{CDCl}_3$ )**

Eintrag	$\delta$ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$ (aus HSQC)			Typ	Kopplungen	
1	7,24	127 (Bereich)	10	CH (Ar)	m	mit den Phenyl-Hs	78,60; 127 (Bereich); 143,83
2	1,59	25,14	6	$\text{CH}_3$	s	-	78,59; 126,85; 143,80

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 78,60; 143,83

NMR-Daten für Acetophenon-Pinakol, (*S,S*)- bzw. (*R,R*)-Form, Fraktion P5 (CDCl<sub>3</sub>)

Eintrag	$\delta$ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen HMBC [ppm]
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C (aus HSQC)			Typ	Kopplungen	
1	7,27 (überlagert)	127,19	6	CH (Ar, o, p)	m	mit den Phenyl-Hs	127,13 (überlagert); 143,47
2	7,23	127,40	4	CH (Ar, m)	m	mit den Phenyl-Hs	78,84; 127,03 (überlagert)
3	1,54	25,29	6	CH <sub>3</sub>	s	-	78,86; 127,36; 143,47

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 78,84; 143,47

<sup>1</sup>H-OH-Signal (breit) bei 2,61 ppm

Tabelle 16 (zweiseitig): NMR-Daten der Fraktionen P4, F17 und P5 (relevante Teile).

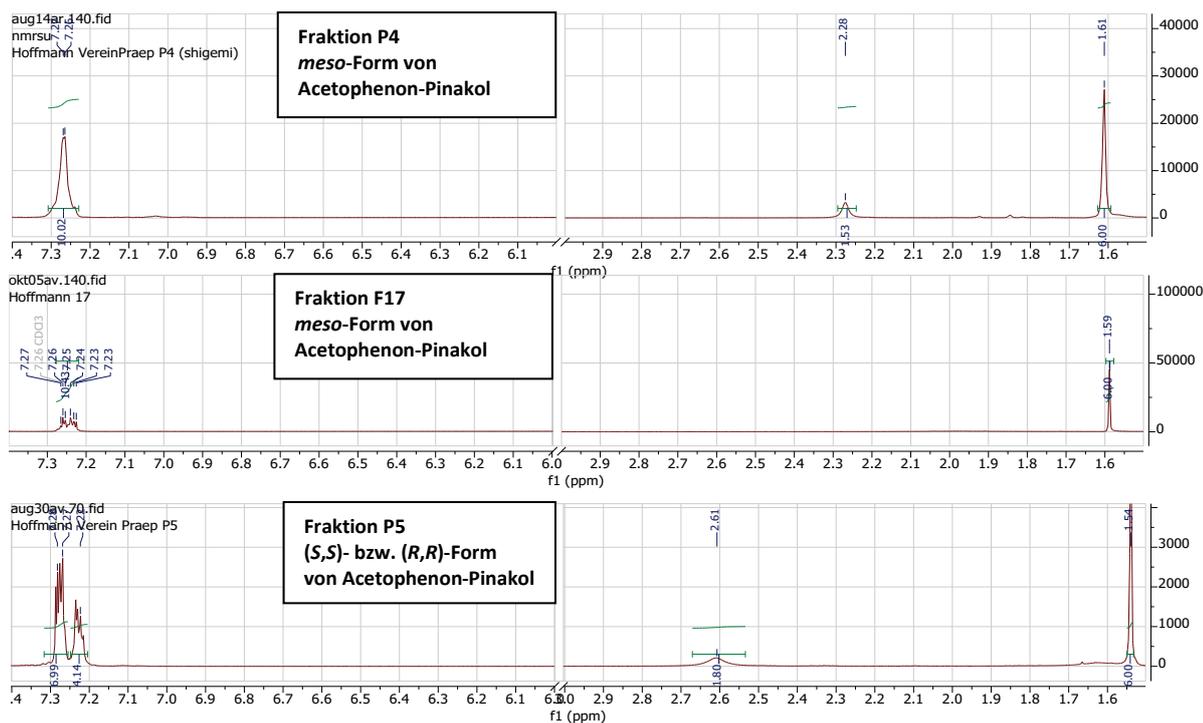


Abbildung 61: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Fraktionen P4, F17 und P5 (relevante Teile).

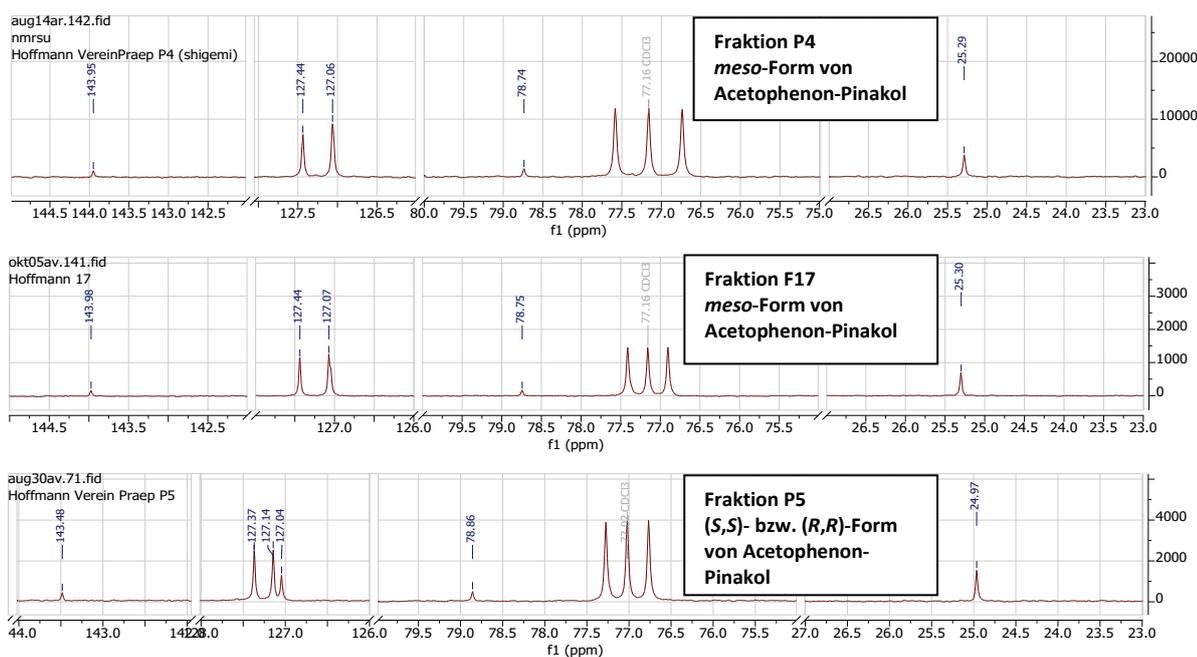


Abbildung 62: <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Fraktionen P4, F17 und P5 (relevante Teile).

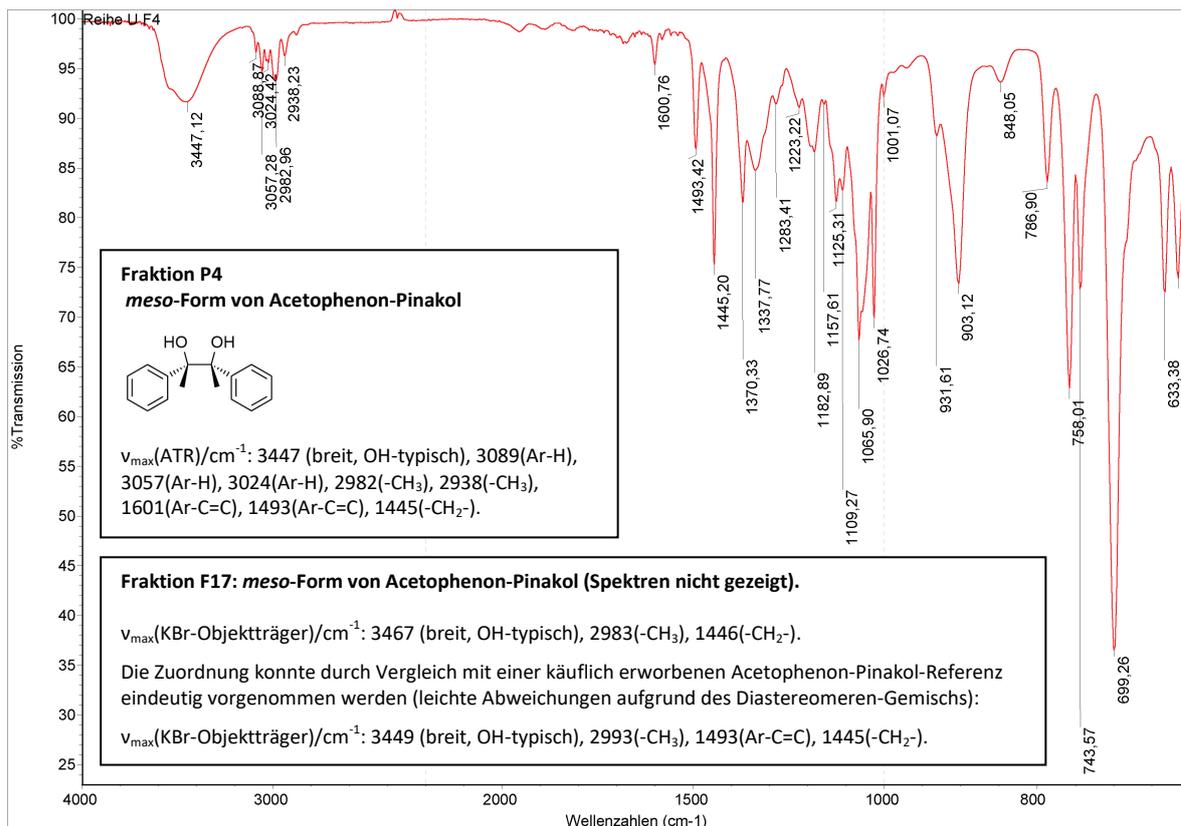


Abbildung 63: IR-Spektrum der Fraktion P4 und IR-Daten der Fraktion F17 (meso-Form).

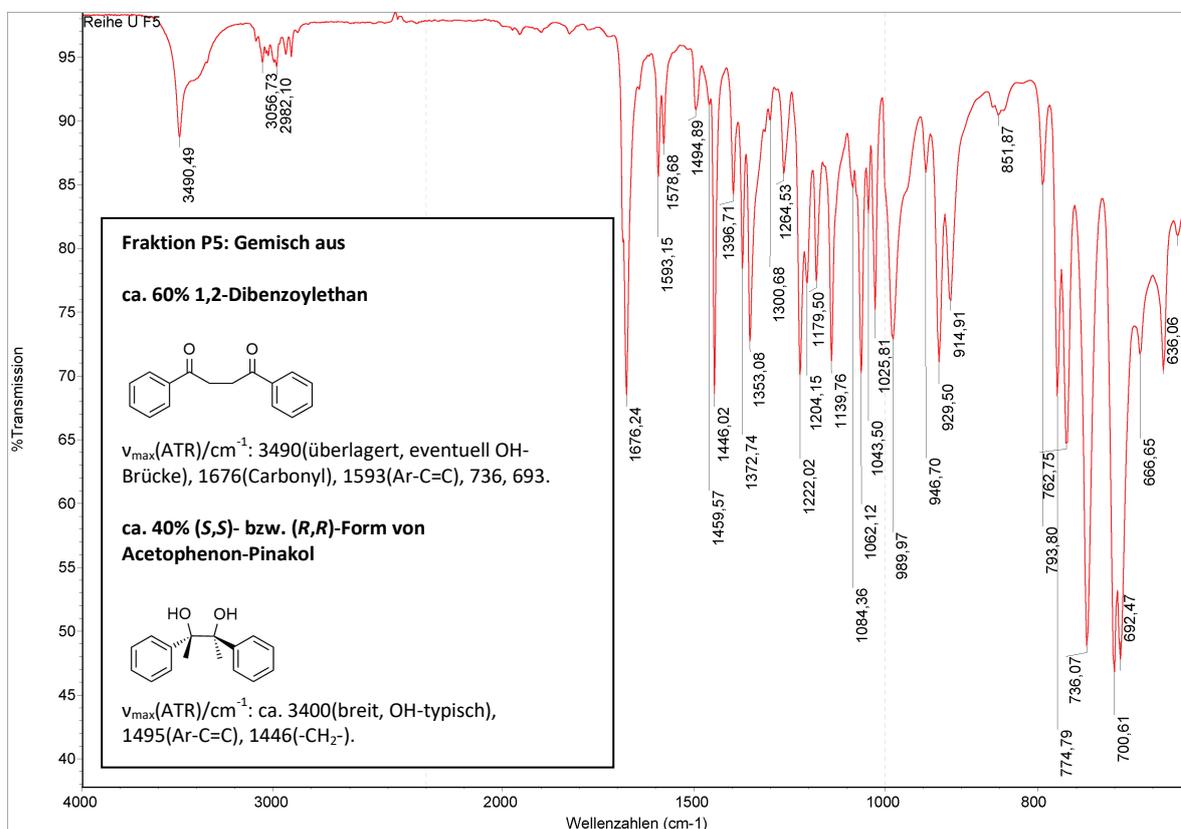


Abbildung 64: IR-Spektrum der Fraktion P5, einem Gemisch aus Acetophenon-Pinacol ((S,S)- bzw. (R,R)-Form) und 1,2-Dibenzoylathan.

## 8.4.1.3 1,2-Dibenzoylathan (Fraktion P5)

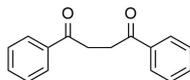


Abbildung 65: 1,2-Dibenzoylathan

Die Probe P5 wurde als ein Gemisch aus 1,2-Dibenzoylathan (ca. 60%) und eines Enantiomerenpaares von Acetophenon-Pinacol (ca. 40%) identifiziert. Gezeigt sind die Teile der Spektren, die 1,2-Dibenzoylathan zugeordnet wurden. Nicht gezeigt sind die Massen-, DEPT-, HSQC- und HMBC-Spektren. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit.  $^1\text{H}$ -NMR-, und  $^{13}\text{C}$ -NMR-, und IR-Signale wurden mit Literaturwerten <sup>[282]</sup> verglichen.

Massenspektren:

Fraktion P5:

MS (ESI+): 239,10720 theoret. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2^+$  (M+H+), 239,11 gefunden.

MS (ESI+): 261,08915 theoret. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NaO}_2^+$  (M+Na+), 261,09 gefunden.

MS (ESI+): 499,18853 theoret. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{NaO}_4^+$  (2M+Na+), 499,19 gefunden.

MS (APCI+): 239,10720 theoret. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2^+$  (M+H+), 239,11 gefunden.

NMR-Daten für 1,2-Dibenzoylathan, Fraktion P5 ( $\text{CDCl}_3$ )

Eintrag	$\delta$ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen HMBC [ppm]
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$ (aus HSQC)			Typ	Kopplungen	
1	8,07	128,16	4	CH (Ar, ortho)	d	mit den Phenyl-Hs	128,16; 133,17; 198,68
2	7,60	133,03	2	CH (Ar, para)	t	mit den Phenyl-Hs	128,16; 136,48 (schwach)
3	7,51	128,60	4	CH (Ar, meta)	t	mit den Phenyl-Hs	128,72; 136,84; 198,62 (schwach)
4	3,49	32,61	4	$\text{CH}_2$	s	-	32,63; 136,88 (schwach); 198,70

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 136,84; 198,69

$\text{CH}_2$ -Paare: 4

Tabelle 17: NMR-Daten von Fraktion P5 (relevante Teile).

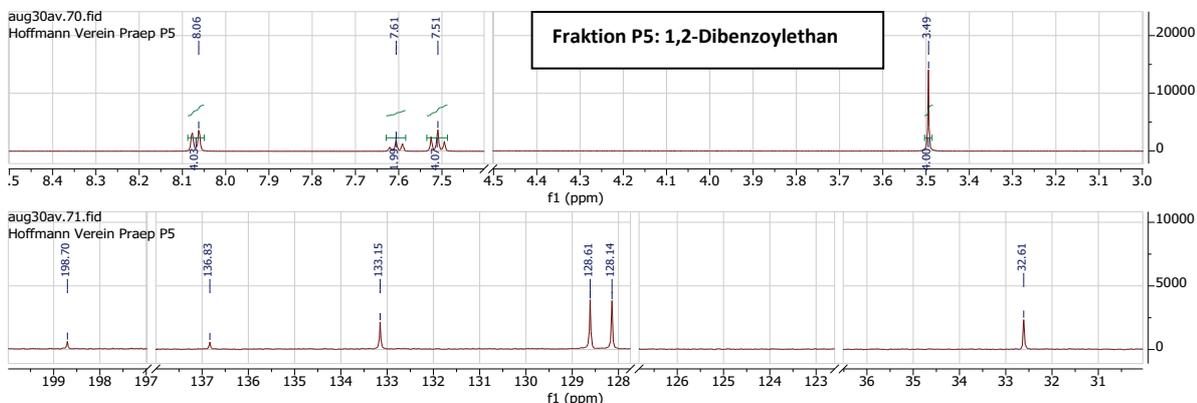


Abbildung 66:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Fraktion P5 (relevante Teile).

## Röntgenstrukturdaten:

Außerdem wurde 1,2-Dibenzoylathan in einem separaten Experiment isoliert und kristallisiert, wobei ein Einkristall erhalten wurde (A21-08-17, vgl. S.179). Die erhaltenen Röntgenstrukturdaten sind in Abbildung 67 und in Tabelle 18 bzw. Tabelle 19 gezeigt.

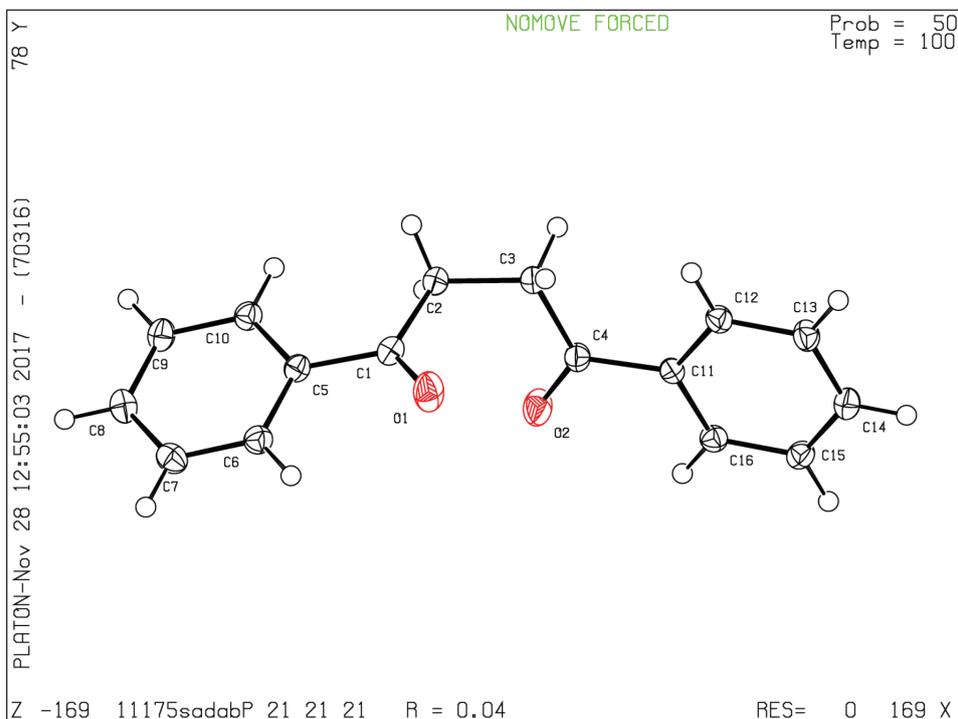


Abbildung 67: Röntgenstruktur von isoliertem 1,2-Dibenzoylathan.

O(1)-C(1)	1.2187(19)	O(2)-C(4)	1.2183(19)
C(1)-C(2)	1.514(2)	C(1)-C(5)	1.499(2)
C(2)-C(3)	1.522(2)	C(3)-C(4)	1.517(2)
C(4)-C(11)	1.501(2)	C(5)-C(6)	1.403(2)
C(5)-C(10)	1.400(2)	C(6)-C(7)	1.390(2)
C(7)-C(8)	1.390(2)	C(8)-C(9)	1.389(2)
C(9)-C(10)	1.395(2)	C(11)-C(12)	1.395(2)
C(11)-C(16)	1.401(2)	C(12)-C(13)	1.397(2)
C(13)-C(14)	1.393(2)	C(14)-C(15)	1.394(2)
C(15)-C(16)	1.388(2)		
O(1)-C(1)-C(2)	121.37(14)	O(1)-C(1)-C(5)	120.38(14)
C(5)-C(1)-C(2)	118.25(13)	C(1)-C(2)-C(3)	112.88(13)
C(4)-C(3)-C(2)	112.38(13)	O(2)-C(4)-C(3)	120.97(14)
O(2)-C(4)-C(11)	120.14(14)	C(11)-C(4)-C(3)	118.88(13)
C(6)-C(5)-C(1)	118.44(13)	C(10)-C(5)-C(1)	122.24(13)
C(10)-C(5)-C(6)	119.32(13)	C(7)-C(6)-C(5)	120.07(14)
C(8)-C(7)-C(6)	120.34(15)	C(9)-C(8)-C(7)	120.05(15)
C(8)-C(9)-C(10)	120.10(14)	C(9)-C(10)-C(5)	120.12(14)
C(12)-C(11)-C(4)	122.30(13)	C(12)-C(11)-C(16)	119.41(13)
C(16)-C(11)-C(4)	118.28(13)	C(11)-C(12)-C(13)	120.27(14)
C(14)-C(13)-C(12)	119.89(14)	C(13)-C(14)-C(15)	120.03(14)
C(16)-C(15)-C(14)	120.08(14)	C(15)-C(16)-C(11)	120.31(14)

Tabelle 18: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des 1,2-Dibenzoylathan-Einkristalls.

Identification code	11175	
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	
Color	colorless	
Formula weight	238.27 g·mol <sup>-1</sup>	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	ORTHORHOMBIC	
Space group	<b>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>1, (no. 19)</b>	
Unit cell dimensions	a = 8.2477(10) Å	α = 90°.
	b = 10.5063(18) Å	β = 90°.
	c = 14.0268(19) Å	γ = 90°.
Volume	1215.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.302 Mg · m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	0.085 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	504 e	
Crystal size	0.3 x 0.13 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
θ range for data collection	2.865 to 33.197°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	21747	
Independent reflections	4640 [R <sub>int</sub> = 0.0392]	
Reflections with I > 2σ(I)	3812	
Completeness to θ = 25.242°	99.7%	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.99 and 0.98	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4640 / 0 / 163	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.042	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0426	wR <sup>2</sup> = 0.0994
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0592	wR <sup>2</sup> = 0.1094
Absolute structure parameter	<b>0.2(4)</b>	
Largest diff. peak and hole	0.3 and -0.2 e · Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 19: Daten und Struktur-*refinement* des 1,2-Dibenzoylethan-Einkristalls.

## 8.4.1.4 Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol („gemischtes Pinakol“, Fraktionen P6 und P7)

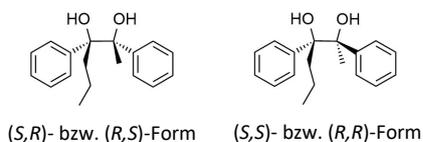


Abbildung 68: Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol („gemischtes Pinakol“)

Die Fraktionen P6 und P7 wurden als die beiden Enantiomerenpaare von Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol (2,3-Dihydroxy-2,3-diphenylhexan) identifiziert, die sich zueinander diastereomer verhalten. Nicht gezeigt sind die Massen-, DEPT-, COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit. Zu Fraktion P7 vergleichbare Spektren wurden als Fraktion F21 in einem separaten Experiment erhalten. Durch Spektrenvergleich (NMR, MS, IR) wird Fraktion P6 dem Stereoisomerenpaar zugeordnet, das sich zu Fraktion P7 und Fraktion F21 diastereomer verhält. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen von Fraktion P6 scheiterten aus unbekanntem Gründen. Die Verbindungen sind nicht in der SciFinder-Datenbank <sup>[28]</sup> beschrieben. Die Stereokonfigurationen konnten nicht sicher bestimmt werden.

Massenspektren:

Fraktion P6:

MS (ESI+): 293,15175 theoret. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NaO}_2+$  (M+Na+), 293,16 gefunden.

MS (ESI+): 563,31373 theoret. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{NaO}_4+$  (2M+Na+), 563,32 gefunden.

Fraktion P7:

MS (ESI+): 293,15175 theoret. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NaO}_2+$  (M+Na+), 293,16 gefunden.

MS (ESI+): 563,31373 theoret. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{NaO}_4+$  (2M+Na+), 563,32 gefunden.

Fraktion F21:

MS (ESI+): 253,15924 theoret. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}+$  (M+H-H<sub>2</sub>O+), 253,2 gefunden.

MS (APCI+): 253,15924 theoret. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}+$  (M+H-H<sub>2</sub>O+), 253,1591 gefunden+Fragmente.

Hinweis: In den Messungen von Fraktion F21 wurde beim Messvorgang jeweils Wasser abgespaltet (verifiziert anhand der ESI<sup>+</sup>-Messung einer käuflich erworbenen Acetophenon-Pinakol-Referenz).

NMR-Daten für Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol, Fraktion P7 (CDCl<sub>3</sub>)

Eintrag	$\delta$ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen HMBC [ppm]
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$ (aus HSQC)			Typ	Kopplungen	
1	7,25	127,11 (Bereich)	4	CH (o-Ar)	m	(Überlapp)	127,31; 143,30
2	7,21	127,46 (Bereich)	2	CH (p-Ar)	m	(Überlapp)	127,55; 140,95
3	7,14	127,75 (Bereich)	4	CH (m-Ar)	m	(Überlapp)	78,26; 126,87; 143,46
4	1,98	37,16	1	CH <sub>2</sub>	m	komplexes m	14,44; 16,60; 78,92 (schwach); 81,22; 140,82
5	1,77	37,19	1	CH <sub>2</sub>	m	komplexes m	14,63; 16,50
6	1,48	24,93	3	CH <sub>3</sub>	s	-	79,07; 81,31; 127,65 (schwach); 143,28
7	1,20	16,49	1	CH <sub>2</sub>	m	komplexes m	14,50; 37,18
8	0,85	16,67	1	CH <sub>2</sub>	m	Überlapp	14,20
9	0,80	14,14	3	CH <sub>3</sub>	m	Überlapp	16,76; 37,07

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 78,92; 81,33; 140,95; 143,30

Tabelle 20: NMR-Daten von Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol („gemischtes Pinakol“, Fraktion P7).

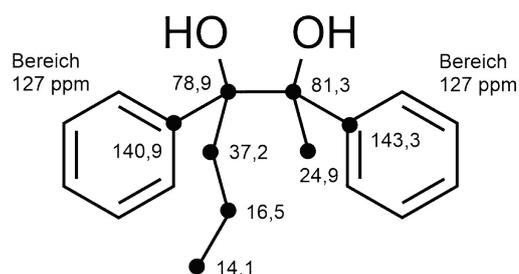


Abbildung 69: Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen zu Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol am Beispiel der Daten von Fraktion P7. Die Verbindung ist in der SciFinder-Datenbank<sup>[28]</sup> bisher nicht beschrieben.<sup>42</sup>

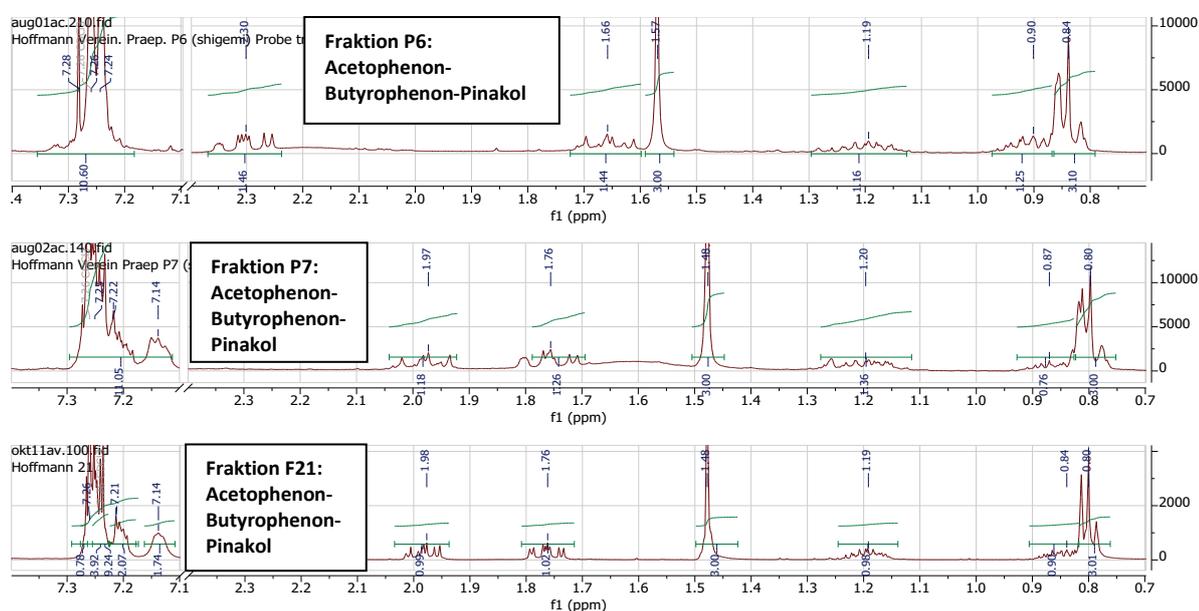


Abbildung 70:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Fraktionen P6, P7 und F21.

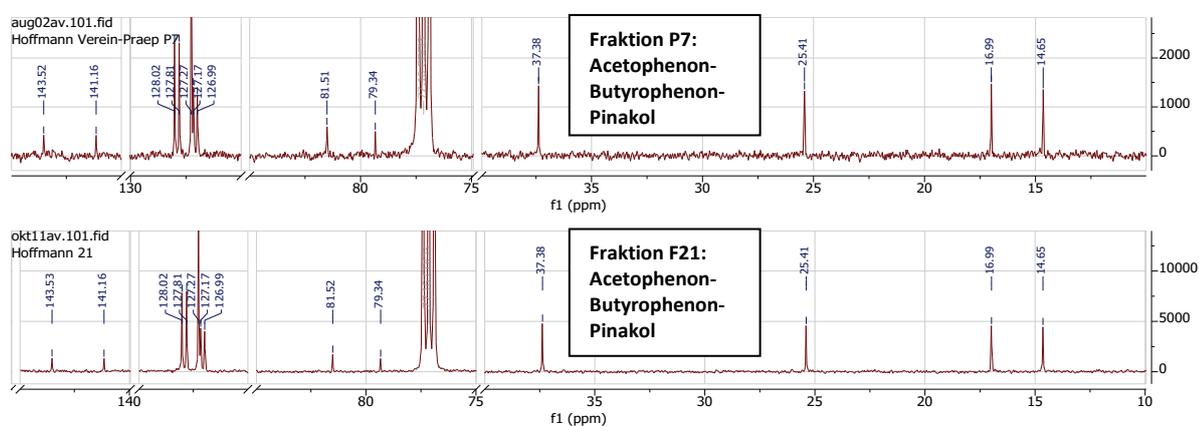


Abbildung 71:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Fraktionen P7 und F21.

<sup>42</sup> Anmerkung: Eindeutige Zuordnung von NMR-Signalen zu Atomen bzw. Gruppen ist im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich durch Kennzeichnung der angenommenen  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen in den groß-gezeigten Molekülstrukturen vorgenommen (vgl. oben). In einigen Fällen konnten nicht alle Signale eindeutig zugeordnet werden.

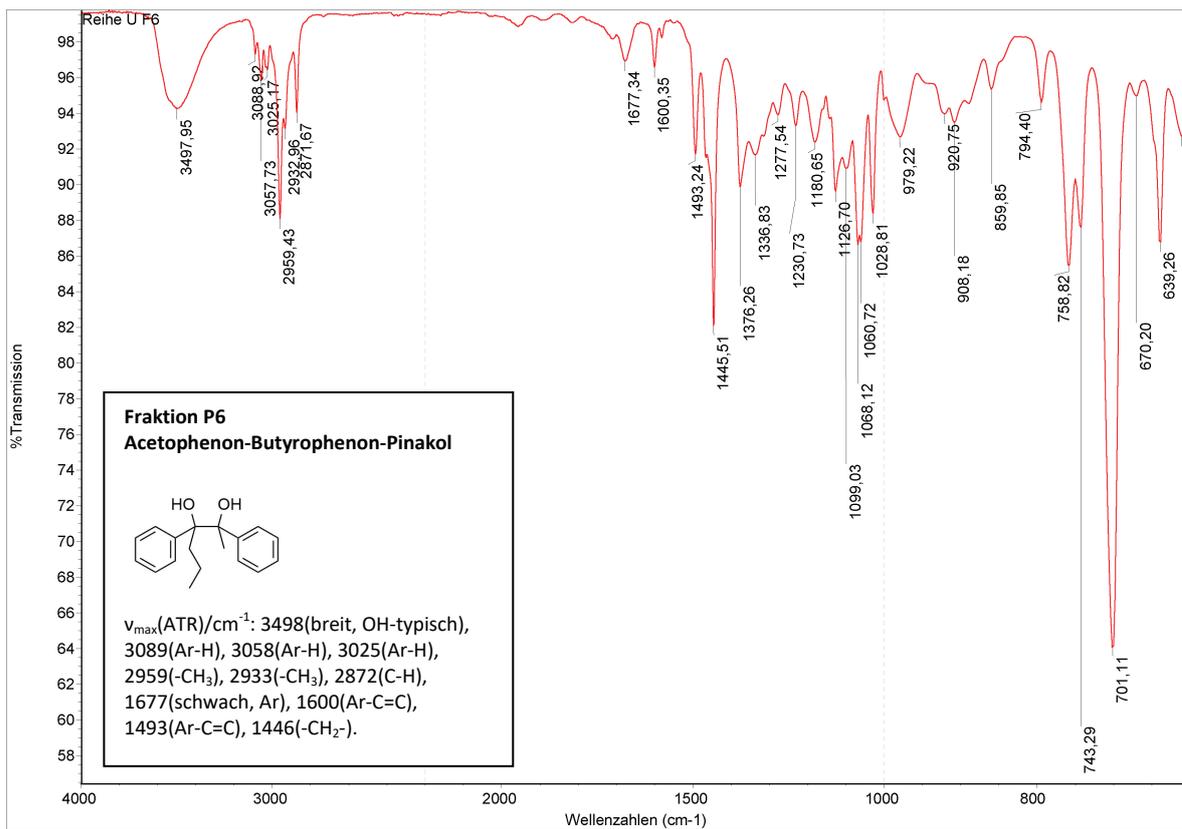


Abbildung 72: IR-Spektrum der Fraktion P6.

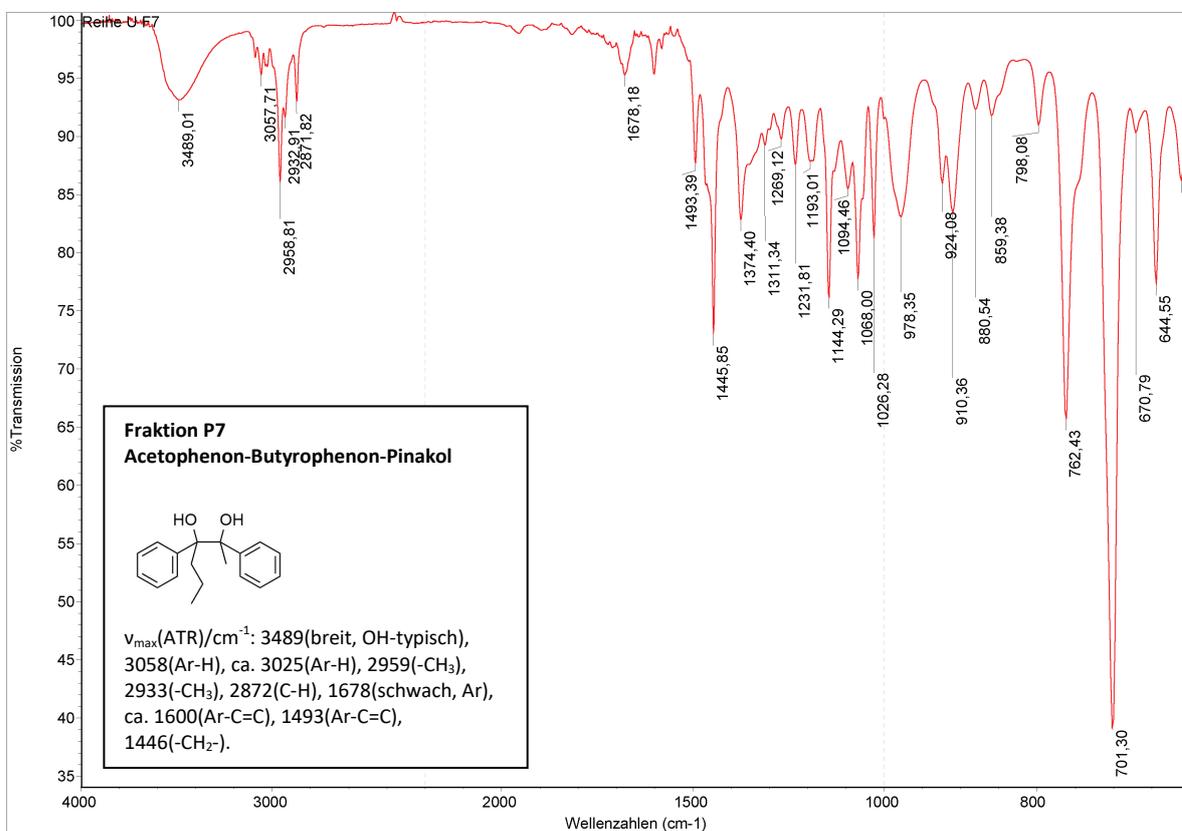


Abbildung 73: IR-Spektrum der Fraktion P7.

## 8.4.1.5 Butyrophenon-Pinakol (Fraktionen P8 und P9)

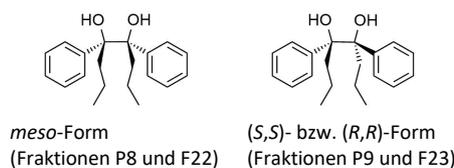


Abbildung 74: Butyrophenon-Pinakol

Die Fraktionen P8 und P9 wurden als die beiden Enantiomerenpaare von Butyrophenon-Pinakol (4,5-Dihydroxy-4,5-diphenyloctan) identifiziert, die sich zueinander diastereomer verhalten. Nicht gezeigt sind die Massen-, DEPT-, COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit. Zu den Fraktionen P8 und P9 vergleichbare Spektren wurden als Fraktionen F22 und F23 in einem separaten Experiment erhalten (vgl. S.179). Die erhaltenen Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert und mit literaturbekannten spektroskopischen Daten verglichen. Anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale<sup>[295,296]</sup> wurden die Fraktionen P8 und F22 der *meso*-Form (Methylen-H-Signal zwischen bei ca. 2,2 ppm und ca. 1,60 ppm), und die Fraktionen P9 und F23 dem  $(S,S)$ - bzw.  $(R,R)$ -Enantiomerenpaar (Methylen-H-Signal bei ca. 2,0 und ca. 1,65 ppm) zugeordnet.

Massenspektren:

Fraktion P8:

- MS (ESI+): 321,18305 theoret. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{NaO}_2^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ), 321,19 gefunden.
- MS (ESI+): 619,37633 theoret. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{NaO}_4^+$  ( $2\text{M}+\text{Na}^+$ ), 619,39 gefunden.
- MS (APCI+): 281,19054 theoret. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}^+$  ( $\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}^+$ ), 281,19 gefunden+Fragmente.

Fraktion F22:

- MS (ESI+): 281,19054 theoret. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}^+$  ( $\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}^+$ ), 281,2 gefunden.
- MS (APCI+): 281,19054 theoret. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}^+$  ( $\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}^+$ ), 281,1903 gefunden+Fragmente.

Fraktion P9:

- MS (ESI+): 321,18305 theoret. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{NaO}_2^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ), 321,19 gefunden.
- MS (ESI+): 619,37633 theoret. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{NaO}_4^+$  ( $2\text{M}+\text{Na}^+$ ), 619,39 gefunden.
- MS (APCI+): 281,19054 theoret. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}^+$  ( $\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}^+$ ), 281,19 gefunden+Fragmente.

Fraktion F23:

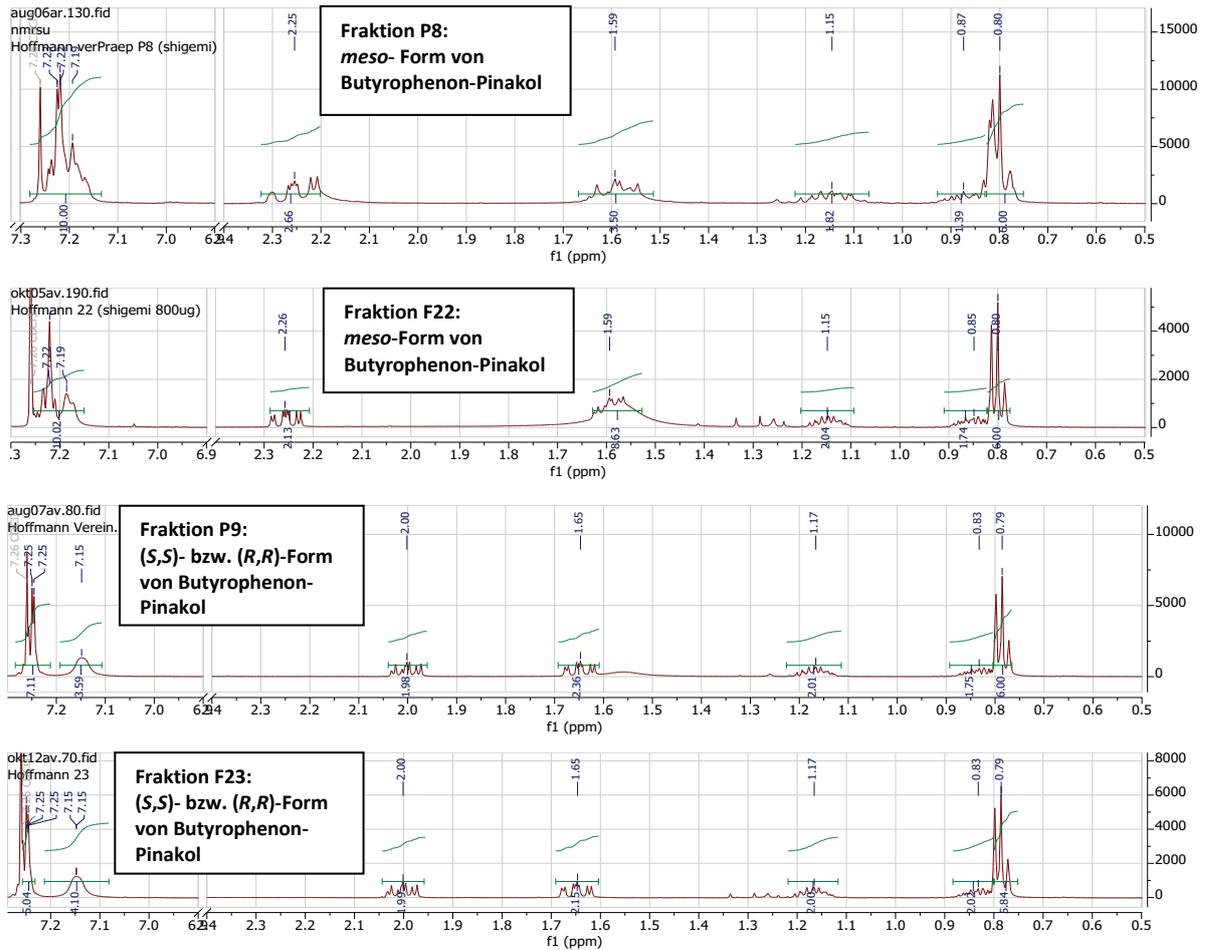
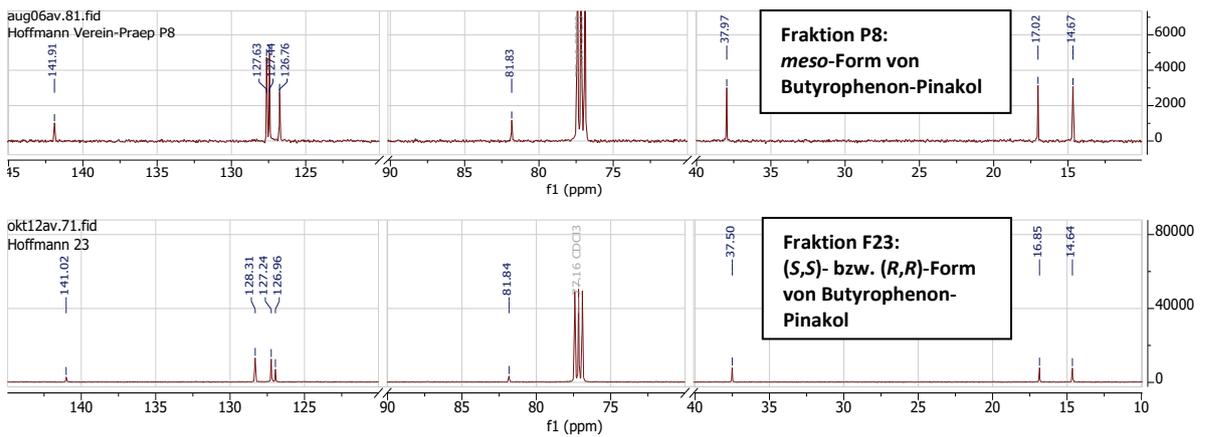
- MS (APCI+): 281,19054 theoret. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}^+$  ( $\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}^+$ ), 281,1901 gefunden+Fragmente.

**NMR-Daten für Butyrophenon-Pinakol, *meso*-Form, Fraktion P8 ( $\text{CDCl}_3$ )**

Eintrag	$\delta$ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen HMBC [ppm]
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$ (aus HSQC bzw. HMBC)			Typ	Kopplungen	
1	7,18	127,27 (Bereich)	4	CH (Ar, ortho)	m	Überlapp	127,20; 141,64
2	7,15	127,27 (Bereich)	2	CH (Ar, para)	m	Überlapp	127,20; 141,65
3	7,11	127,52	4	CH (Ar, meta)	m	Überlapp	81,77; 126,48; 127,1; 128,01
4	2,19	37,91	2	$\text{CH}_2$	m	komplexes m	14,16; 16,69; 81,48 (schwach)
5	1,53	37,81	2	$\text{CH}_2$	m	komplexes m	14,10; 16,80; 81,51; 141,58
6	1,07	16,69	2	$\text{CH}_2$	m	komplexes m	14,41; 37,75; 81,62 (schwach)
7	0,77	16,73	2	$\text{CH}_2$	t	Überlapp	14,48; 37,70; 81,49 (schwach)
8	0,72	14,25	6	$\text{CH}_3$	t	Überlapp	16,79; 37,70

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 81,77; 141,64

Tabelle 21: NMR-Daten von *meso*-Butyrophenon-Pinakol (Fraktion P8).

Abbildung 75:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Fraktionen P8 und F22 (*meso*-Form) und der Fraktionen P9 und F23 ((*S,S*)- bzw. (*R,R*)-Form).Abbildung 76:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Fraktionen P8 (*meso*-Form) und F23 ((*S,S*)- bzw. (*R,R*)-Form).

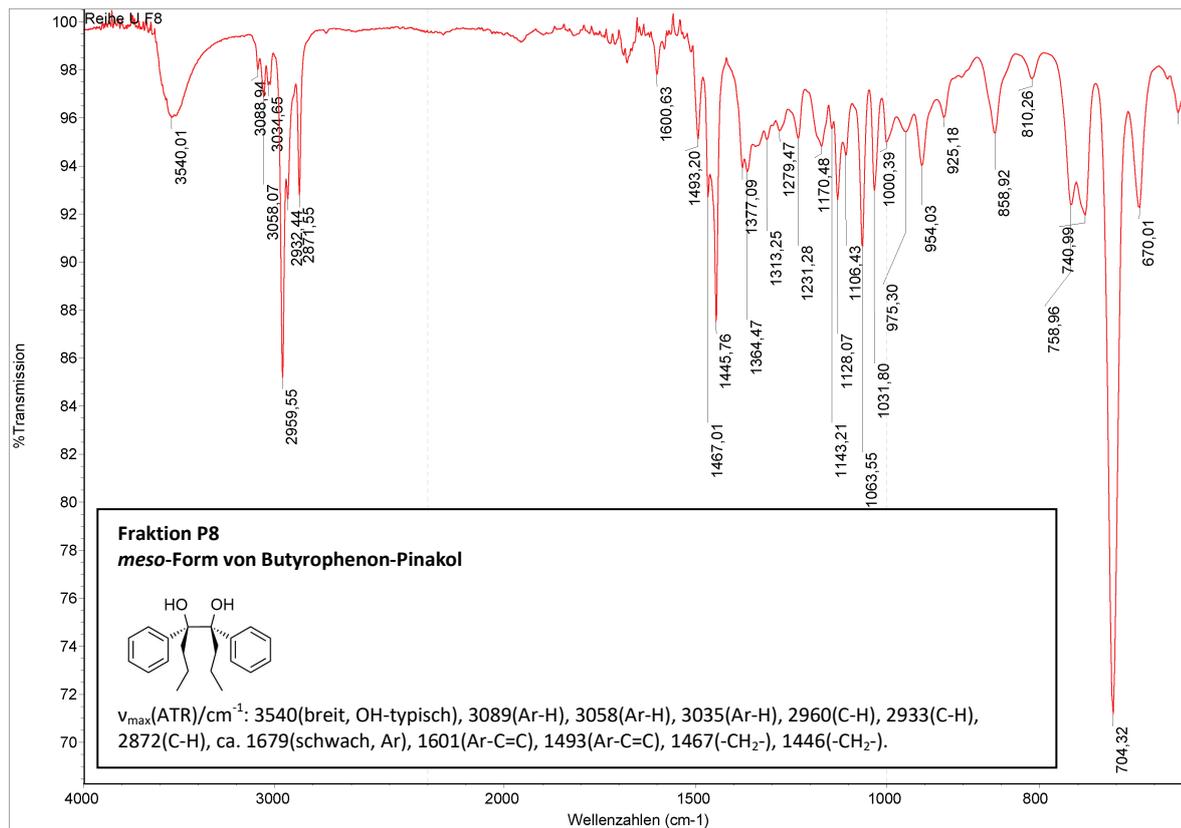


Abbildung 77: IR-Spektrum der Fraktion P8.

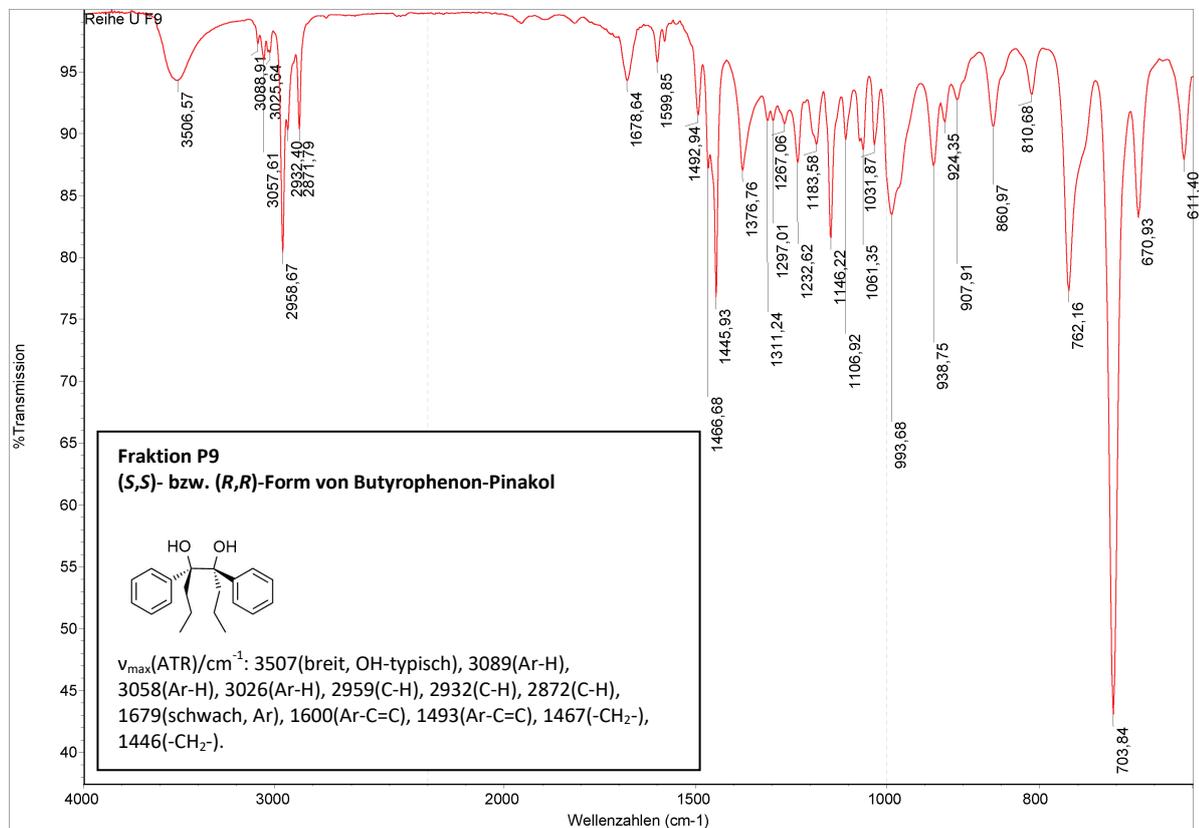


Abbildung 78: IR-Spektrum der Fraktion P9.

### 8.4.1.6 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan

(Fraktionen P10 und P11 und Fraktion F8 der Umsetzung von 1,2-Dibenzoylathan mit 2-Propanol)

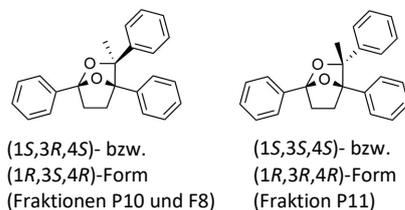


Abbildung 79: 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan

Die Fraktionen P10 und P11 wurden als die beiden Enantiomerenpaare von 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan identifiziert, die sich zueinander diastereomer verhalten. Nicht gezeigt sind die DEPT-, HSQC-, HMBC- und NOESY-Spektren. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit. Zu Fraktion P10 vergleichbare Spektren wurden als Fraktion F8 in einem separaten Experiment zur Umsetzung von 1,2-Dibenzoylathan mit 2-Propanol erhalten (vgl. S.212). Die Isolation von Fraktion F8 ergab die zur Charakterisierung geeignetesten Mengen. Da Fraktion F8 dem Enantiomerenpaar der Komponente in Fraktion P10 entspricht, werden die Fraktionen P10 und P11 im Zusammenhang mit und Anhand der Fraktion F8 thematisiert.

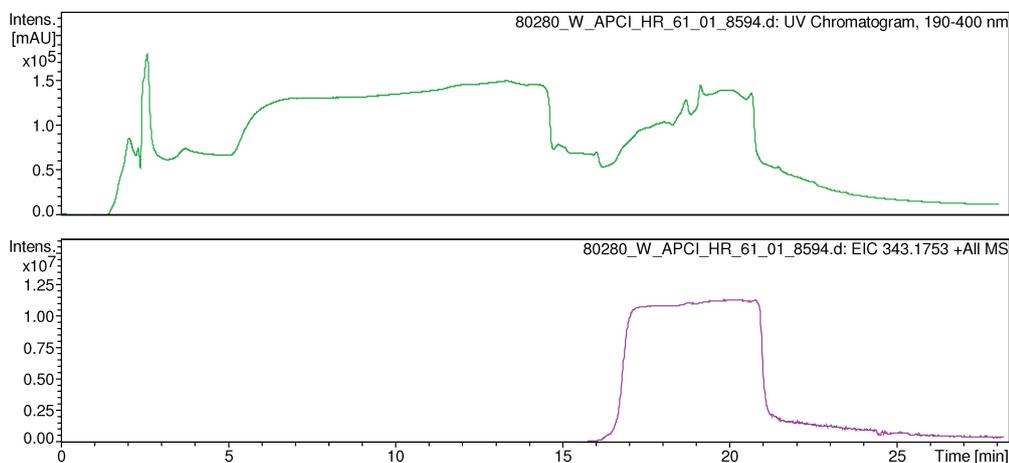


Abbildung 80: Gleichzeitig gemessenes HPLC-MS-APCI- bzw. HPLC-UV-Spektrum der Fraktion P11. Bei der Retentionszeit der Hauptmasse ist keine signifikant erhöhte UV-Absorption im Bereich von 190-400 nm vorhanden.

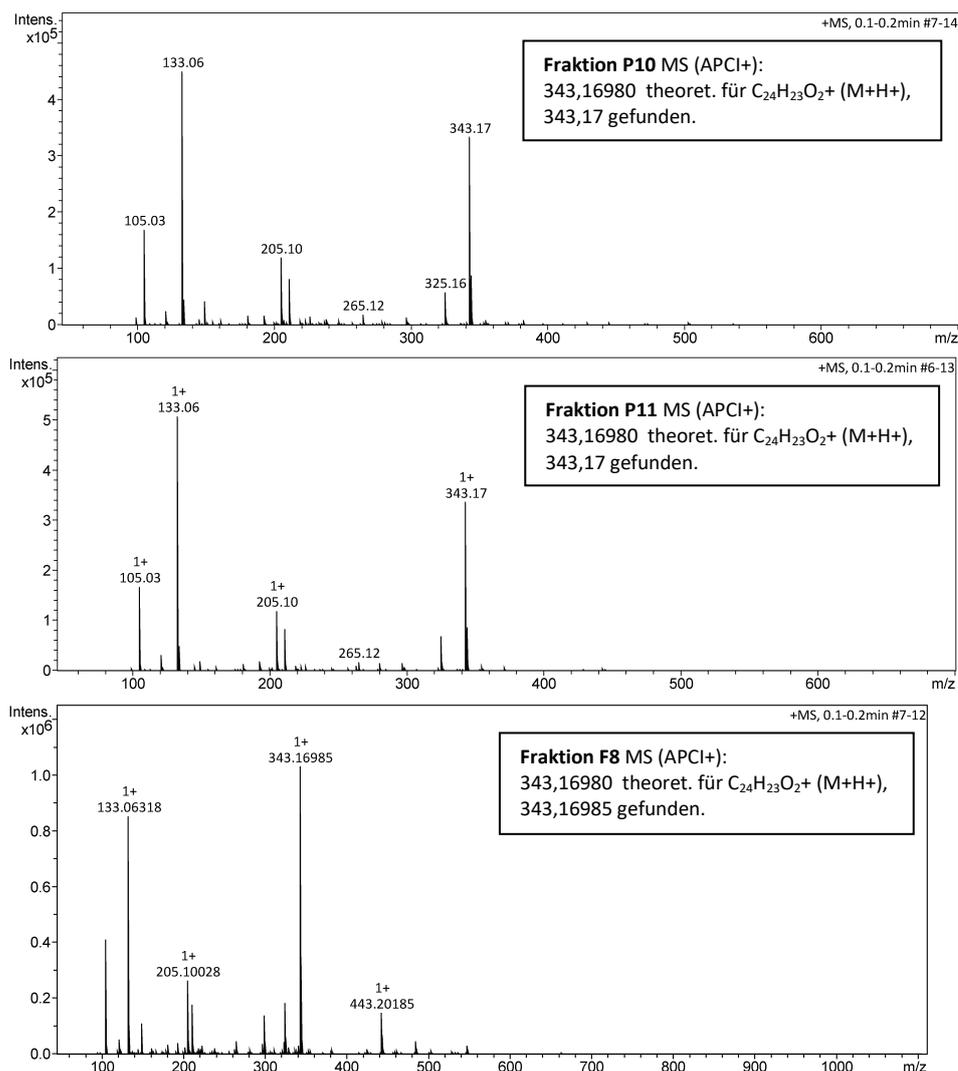


Abbildung 81: MS-Spektren der Fraktionen F8, P10 und P11.

**NMR-Daten für (1*S*,3*R*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*S*,4*R*)-3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan, Fraktion F8 (CDCl<sub>3</sub>)**

Eintrag	$\delta$ [ppm]	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C (auch HSQC bzw. HMBCB)	Anzahl H	Typ	Multipl. Struktur	Kopplungen (aus COSY)	Konnektivitäts-Korrelationen
					(aus COSY)	Typ		HMBC [ppm]
1	7,81		125,96	2	o-CH (Ph1)	d	mit Eintrag 2	109,27; 125,98; 128,83
2	7,49		128,52	2 (überl.)	m-CH (Ph1)	t	mit Einträge 1,3	128,36; 137,12
3	7,46		128,84	1 (überl.)	p-CH (Ph1)	d	mit Eintrag 2	126,02
4	7,16		127,51	1 (überl.)	p-CH (Ph2)	d	mit Eintrag 5	125,86
5	7,13		127,71	2 (überl.)	m-CH (Ph2)	t	mit Einträge 4,6	127,73; 137,74
6	7,01		126,18	2 (überl.)	o-CH (Ph2)	d	mit Eintrag 5	93,16
7	7,01		126,37	1 (überl.)	p-CH (Ph3)	d	mit Eintrag 8	126,79
8	6,95		127,06	2	m-CH (Ph3)	t	mit Einträge 7, 9	126,79; 144,14
9	6,80		126,80	2	o-CH (Ph3)	d	mit Eintrag 8	87,17; 125,90; 127,49
10	3,01		31,24	1	CH <sub>2</sub>	ddd	mit Einträge 12,13	39,44; 87,05 (schwach)
11	2,59		38,82	1	CH <sub>2</sub>	ddd	mit Einträge 10(schw.),12	31,17; 109,33
12	2,24		38,76	1	CH <sub>2</sub>	td	mit Einträge 10,13	31,45
13	2,21		31,19	1	CH <sub>2</sub>	td	mit Einträge 10,12	39,21; 87,14; 93,23; 137,70
14	1,87		23,69	3	CH <sub>3</sub>	s	-	87,10; 93,25; 126,91 (schw.); 144,08

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 87,17; 93,25; 109,27; 137,12; 137,74; 144,14

Phenylring 1 (am Cquart 109,3)

Phenylring 2 (am Cquart 93,2)

Phenylring 3 (am Cquart 87,2)

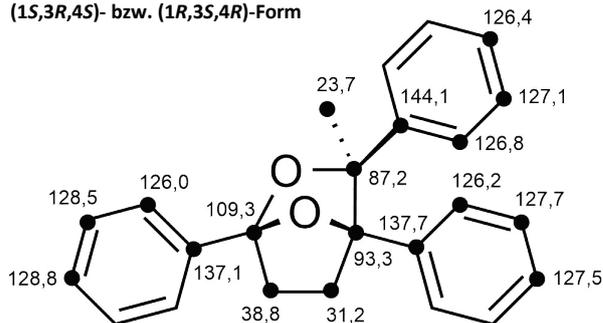
CH<sub>2</sub>-Paare: 10,13; 11,12**Aus Fraktion P10 (CDCl<sub>3</sub>)**

NOESY-Korrelation

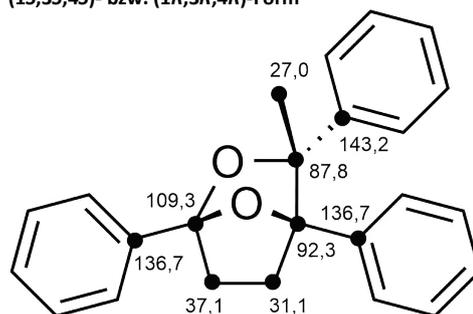
zwischen Eintrag 10 und 14

Tabelle 22: NMR-Daten von (1*S*,3*R*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*S*,4*R*)-3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktion F8). Die NOESY-Messung von Fraktion P10 zeigt, übertragen auf Fraktion F8, eine Korrelation zwischen den Einträgen 10 und 14.

**P10 und F8**  
(1*S*,3*R*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*S*,4*R*)-Form



**P11**  
(1*S*,3*S*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*R*,4*R*)-Form



Die Werte wurden näherungsweise aus den HSQC- und HMBC-NMR-Spektren entnommen.

Abbildung 82: Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen zu den diastereomeren Formen von 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktionen P10, F8 und P11).

Die Verbindung ist nicht in der SciFinder-Datenbank<sup>[28]</sup> beschrieben. Der Vergleich mit der CSEARCH-Datenbank<sup>[29]</sup> lieferte eine gute Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen. Im Fall von P11 wurden die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen näherungsweise aus den HSQC- und HMBC-NMR-Spektren entnommen. Dabei konnten nicht alle chemischen Verschiebungen ausgewertet werden aufgrund der geringen Probenmenge.

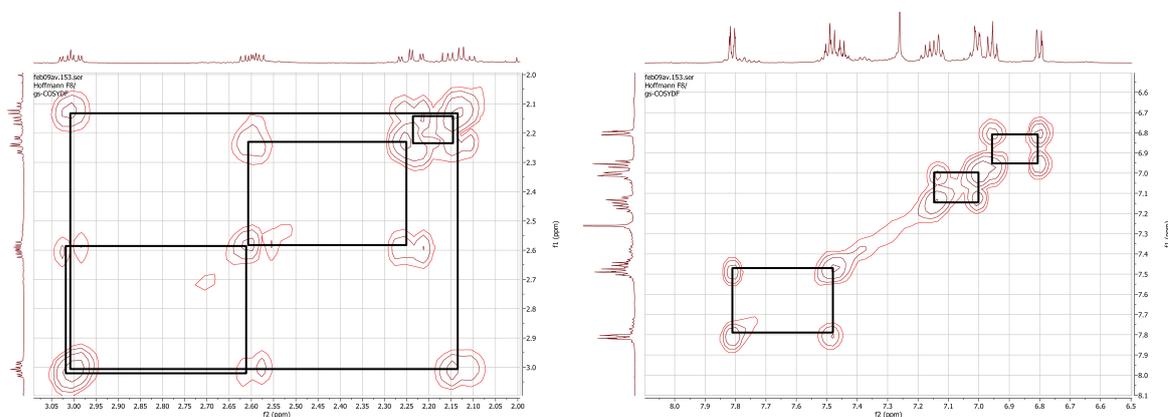
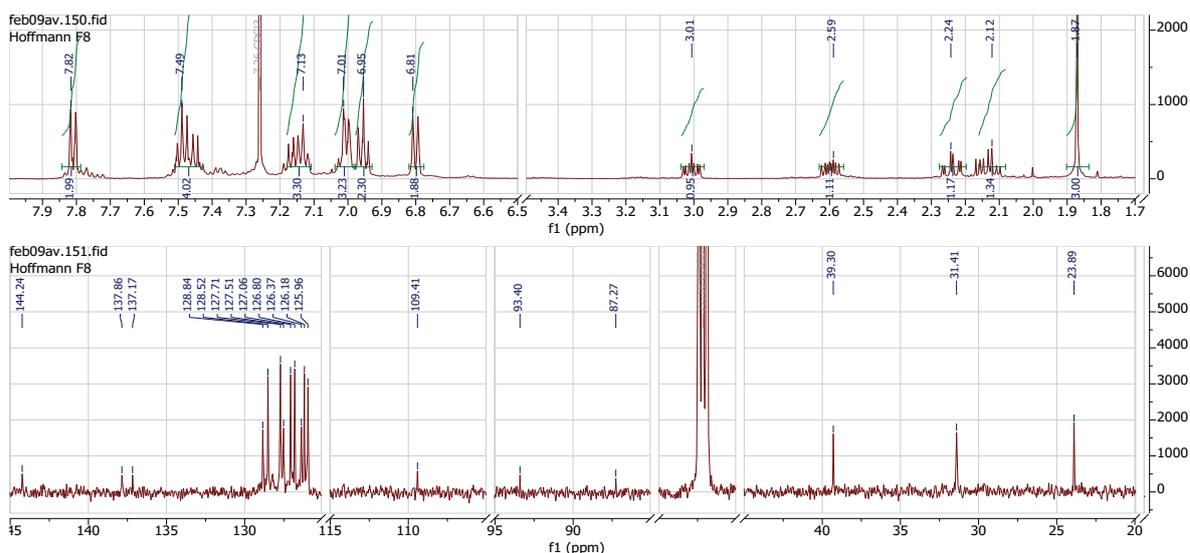
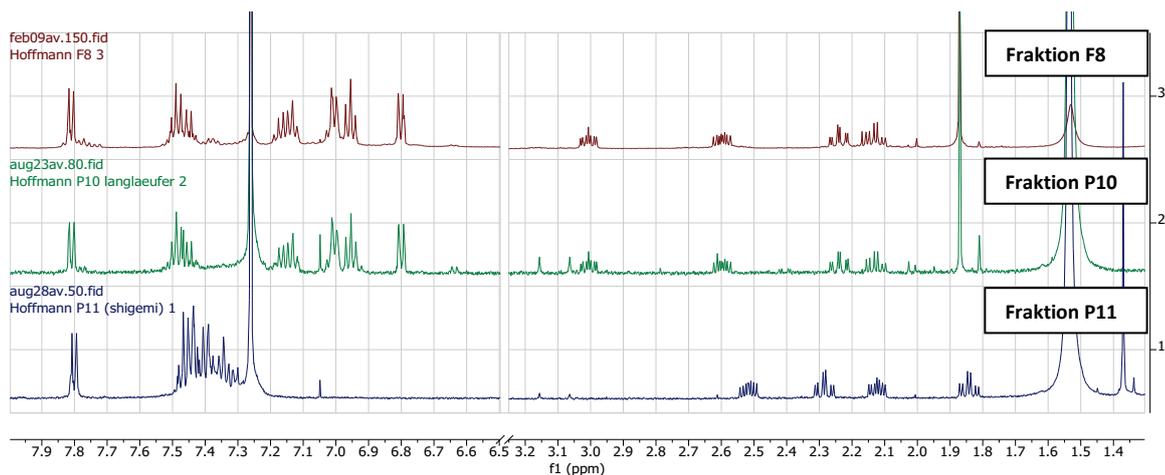


Abbildung 84: COSY-Korrelationen der Ethenylbrücke (links) und der Phenylringe (rechts) von Fraktion F8. Kopplungen sind als schwarze Rechtecke markiert.

Abbildung 85: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Fraktionen F8, P10 und P11.

Bei ca. 7,7 ppm ist jeweils das Chloroform-Signal vorhanden. Fraktion F8 entspricht eindeutig Fraktion P10.

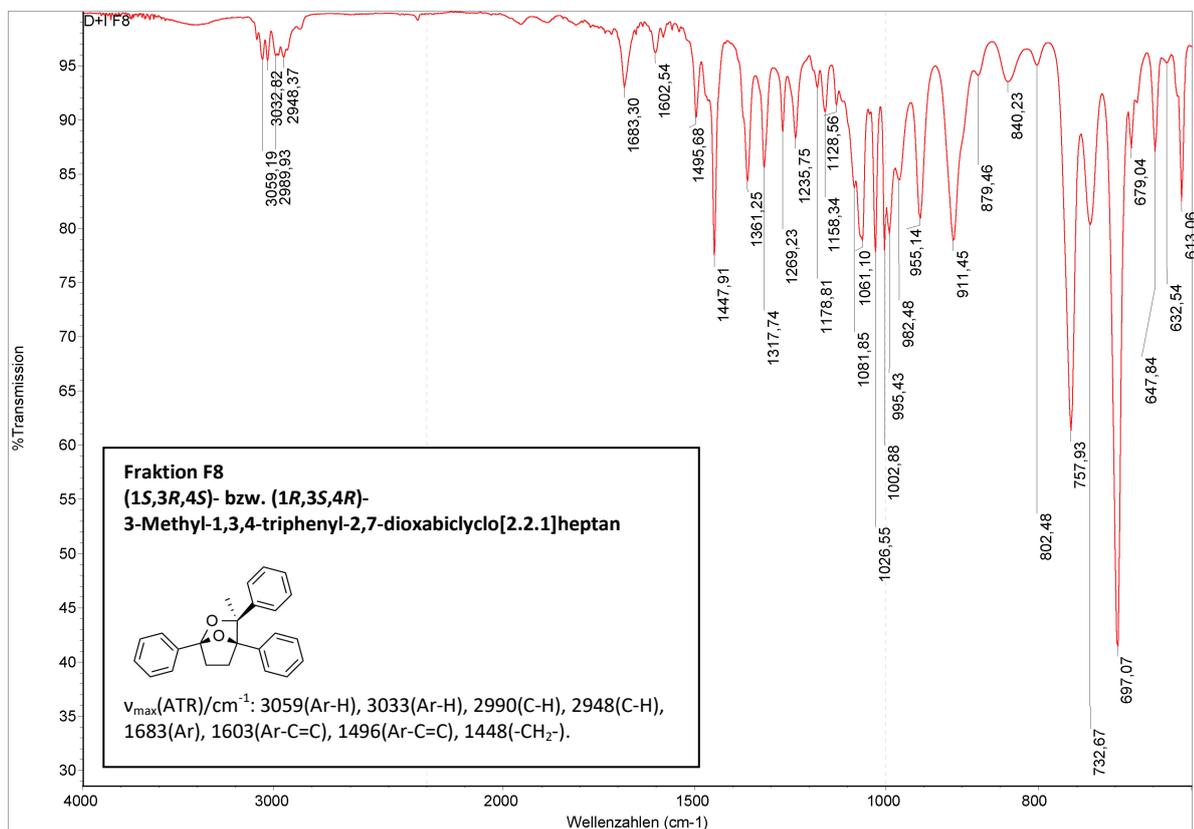


Abbildung 86: IR-Spektrum von Fraktion F8.

In den IR-Spektren von P10 und P11 zeigt sich ein vergleichbares Bild, teilweise bei Anwesenheit von Verunreinigungen (nicht gezeigt).

Den Fraktionen P10 und F8 wird die (1*S*,3*R*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*S*,4*R*)-Stereoanordnung, und der Fraktion P11 die (1*S*,3*S*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*R*,4*R*)-Stereoanordnung zugeordnet (Abbildung 87).

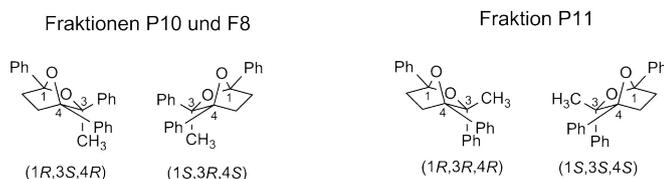


Abbildung 87: Stereoanordnungen der erhaltenen Fraktionen von 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan.

Im Fall von P10 und F8 sprechen hierfür die  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten und das beobachtete NOESY-Signal (Abbildung 88). Außerdem ist durch die Methylengruppe in *gauche*-Stellung zur Methylgruppe plausibel, dass ein diamagnetischer  $\gamma$ -*gauche*-Effekt zur Hochfeldverschiebung des  $^{13}\text{C}$ -Methyl-Signals führt <sup>[298,299]</sup> (Abbildung 88). Bei Fraktion P11 tritt vergleichsweise keine Hochfeldverschiebung auf. Zwar ist auch ein Substituent in  $\gamma$ -*gauche*-Stellung vorhanden (Phenylrest), dessen hochfeldverschiebender Einfluss wird jedoch vermutlich durch die anti-periplanare Stellung der Methylengruppe vermindert.

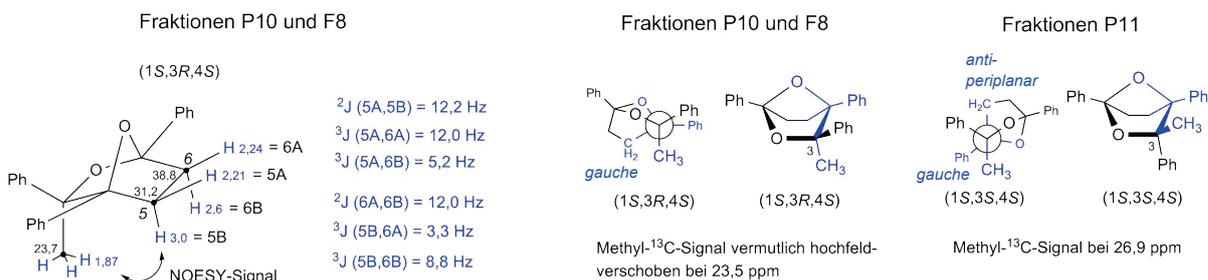


Abbildung 88: Überlegungen zur Stereoanordnung von 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktionen F8, P10 und P11).

Links:  $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten der Ethenbrücke in Fraktion P10 bzw. F8. Angegeben sind die chemischen Verschiebungen mehrerer C-Kerne, der Ethenbrücken-Protonen und der Methylprotonen. Der Abstand zwischen Methylgruppe und dem *endo*-ständigen Proton an Atom Nr. 5 passt zum beobachteten NOESY-Signal. Rechts: Auf Basis einer Kraftfeldrechnung (MM2, ChemDraw3D Pro V.18.0.0.231, PerkinElmer) bestimmte räumliche Anordnung beider Verbindungen zur Ableitung der Überlegungen zum  $\gamma$ -*gauche*-Effekt (Erläuterungen im Fließtext). Das dabei betrachtete Strukturmotiv ist blau gekennzeichnet.

#### 8.4.2 Photochemische Umsetzung von 1,2-Dibenzoylethan mit 2-Propanol

Photoreaktion (A23-01-18) und Aufarbeitung: 1,2-Dibenzoylethan (1,24 g, 5,2 mmol, 0,05 M) wurde bei Anwesenheit von 7,66 mL 2-Propanol (7,66 mL, 6 g, 100 mmol, 1 M) in ACN (100 mL) in einem Borosilikat-Einhalskolben mittels zweier UVA-LED-Lampen (Abstand jew. ca. 1 cm) nach dreimaligem Spülen mit Argon unter Rühren und Ventilator Kühlung bestrahlt (7 h). Es wurde eine Gasphasenvergrößerung von ca. 2 mL beobachtet. Die Temperatur der Reaktionsmischung betrug bei Bestrahlungsende ca. 30-35°C. Der Peroxidtest war negativ. Das Lösemittel ACN wurde unter reduziertem Druck entfernt (40°C, sukzessive zunächst 185 mbar, dann kurz 100 mbar). Es wurde eine zähflüssige Masse erhalten, die rasch erstarrte.

Vorbereitung der chromatographischen Trennung: Zunächst wurde versucht, Teile der Reaktionsprodukte nass-chemisch abzutrennen durch Fällung und Filtration. Der Hintergrund war die Suche nach einer RP-Laufmittelzusammensetzung, die nicht zu unpolar ist, aber in der sich dennoch möglichst viel Material der Komponentenmischung löst. Der sich im Überstand befindende Hauptteil der Komponentenmischung wurde weiterverfolgt (abschätzungsweise 75% der Masse der Komponentenmischung), und das abgetrennte Sediment (und eine weitere kleine Fraktion) wurden nicht weiterverfolgt, aber mittels analytischer HPLC kontrolliert: Die Kontrollmessungen ergaben, dass in etwa vergleichbare Produktsignale in den Chromatogrammen der Fraktionen resultierten. Bei der Suche nach einer geeigneten Laufmittelzusammensetzung wurden die Lösemittel mehrfach von der Komponentenmischung (oder von Teilen derselben) unter reduziertem Druck entfernt (50°C, sukz. bis 90 mbar und 60°C, sukz. bis 120 mbar). Die Komponentenmischungen wurden dabei u.a. bei 60°C gelöst. Nachdem auf MeOH-H<sub>2</sub>O-Laufmittelmischungen basierende Versuche fehlschlugen, wurde schließlich eine Laufmittelzusammensetzung zur präparativen RP-Chromatographie von ACN 80% : H<sub>2</sub>O 20% (v/v) gewählt. Dabei wurden zunächst 40 mL ACN zum vollständigen Lösen der Komponentenmischung benutzt, und dann wurden langsam unter guter Durchmischung 10 mL Millipore-H<sub>2</sub>O hinzugegeben, ohne dass Präzipitatbildung auftrat. Es wurden ca. 50 mL einer klaren Produktlösung erhalten.

Präparative Chromatographie: Von der 50 mL-Lösung wurden 5 mL injiziert (30-01-18). Methodenparameter (Laufmittelmischungen sind als v/v angegeben): Hibar-RP-Säule, Detektion bei 200 nm, Volumenstrom 5 mL min<sup>-1</sup>, 5 min anfahren (80% ACN : 20% H<sub>2</sub>O), 68 min isokratisch (80% ACN : 20% H<sub>2</sub>O), danach Erhöhung des Volumenstroms auf 15 mL min<sup>-1</sup> und weitere 47 min isokratisch (80% ACN : 20% H<sub>2</sub>O) chromatographiert. Die folgenden, in Bechergläsern händig aufgefangenen erhaltenen Fraktionen eluierten dabei in etwa bei den angegebenen Retentionszeiten: F3c (23 min), F3d (25 min), F4 (31-33 min, entspricht 1,2-Dibenzoylethan), F5 (41 min), F6a (53 min), F7 (66 min), F8 (72 min), F10 (90 min), F11 (102 min).

F12 wurde in einem separaten Trennlauf bei RT = ca. 108 min erhalten (29-01-18). Dazu wurden 3 mL der Lösung erst 17 min nach Beginn des Hochfahrens injiziert. Methodenparameter (Laufmittelmischungen sind als v/v angegeben): Hibar-RP-Säule, Detektion bei 200 nm, Volumenstrom 15 mL min<sup>-1</sup>, 5 min anfahren (80% ACN : 20% H<sub>2</sub>O), 45 min isokratisch (80% ACN : 20% H<sub>2</sub>O), danach während 60 min linearer Gradient zu 100% ACN.

Die Lösemittel wurden jeweils durch offenes Stehenlassen im Abzug über mehrere Tage entfernt, nachdem geringste Mengen zwecks MS-Analytik abgetrennt wurden. Die Rückstände wurden in DCCl<sub>3</sub> gelöst, und nach Reinheitskontrolle gemäß analytischer HPLC und nach Einengen im

Argonstrom auf ca. 200  $\mu\text{L}$  spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Kleinstmengen konnten teilweise gravimetrisch bestimmt werden: F4 23,5 mg (1,2-Dibenzoylethan), F5 1,6 mg, F7 1,4 mg, F8 0,8 mg, F12 1,0 mg. Aus Ressourcengründen wurden die Trennungen nicht wiederholt. Der 1,2-Dibenzoylethan-Umsatz wurde anhand der erhaltenen 1,2-Dibenzoylethan-Fraktion (F4) hochgerechnet bzw. auf ca. 25% abgeschätzt.

Die erhaltenen Fraktionen sind im Folgenden thematisiert: F3c, F3d, F5, P6a, F7, F8, F10, F11 und F12.

#### 8.4.2.1 1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan (Fraktion F3c)

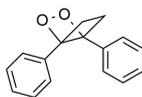


Abbildung 89: 1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan

Die Komponente F3c wurde als 1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan identifiziert. Nicht gezeigt sind die Massen-, DEPT-, COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit.

Massenspektren:

MS (APCI-HR+): 239,10720 theoret. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2+$  ( $\text{M}+\text{H}^+$ ), 239,10629 gefunden.

MS (ESI-HR+): 261,08914 theoret. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NaO}_2+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ), 261,08858 gefunden.

MS (ESI-HR+): 499,18852 theoret. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{NaO}_4+$  ( $2\text{M}+\text{Na}^+$ ), 499,18795 gefunden.

#### NMR-Daten für 1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan, Fraktion F3c ( $\text{CDCl}_3$ )

Eintrag	$\delta$ [ppm]		Anzahl	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen HMBC [ppm]
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$ (auch HSQC)			Typ	Kopplungen (aus COSY)	
1	7,65	127,01	4	o-Ph	d	mit 7,47	82,82; 128,85
2	7,47	128,85	4	m-Ph	t	mit 7,65; 7,39	128,85; 139,74
3	7,39	128,36	2	p-Ph	d	mit 7,47	127,01
4	2,94	30,24	2	$\text{CH}_2$	m	mit 2,06	30,24; 82,82; 139,74
5	2,06	30,24	2	$\text{CH}_2$	m	mit 2,94	30,24; 82,82; 139,74

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC- bzw.  $^{13}\text{C}$ -Spektrum: 82,82; 139,74

$\text{CH}_2$ -Paare: 4,5

Tabelle 23: NMR-Daten von 1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan (Fraktion F3c).

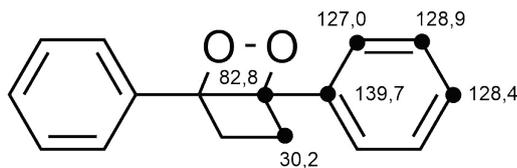


Abbildung 90: Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von 1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan.

Die Verbindung ist nicht in der SciFinder-Datenbank<sup>[28]</sup> beschrieben. Der Vergleich mit simulierten Spektren (Mnova) und der CSEARCH-Datenbank<sup>[297]</sup> lieferte keine generellen Widersprüche.

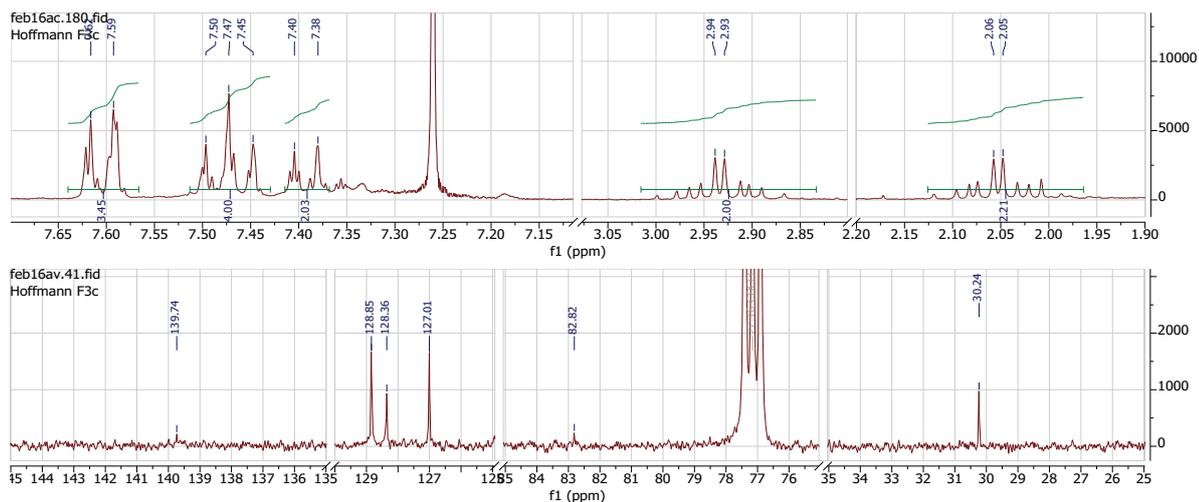
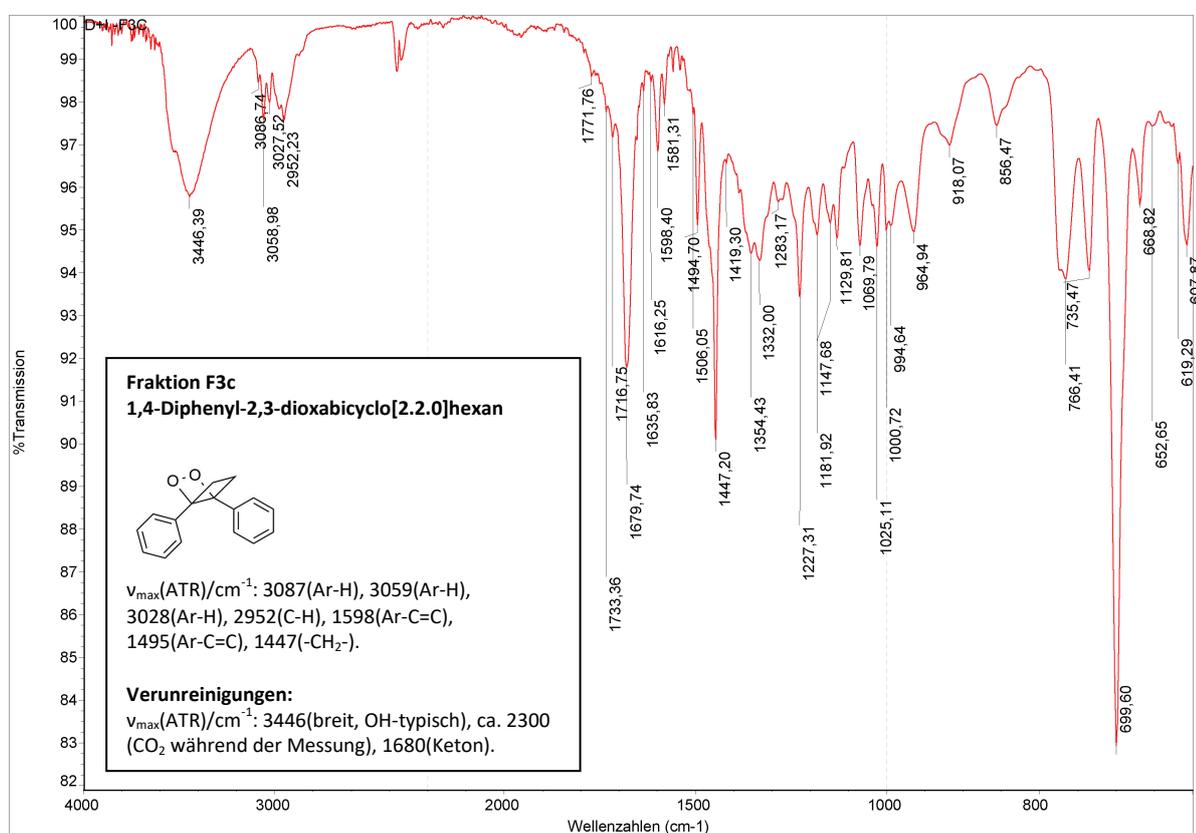
Abbildung 91:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Fraktion F3c.

Abbildung 92: IR-Spektrum der Fraktion F3c.

Gemäß NMR-Informationen wäre auch das Vorliegen der Pinakol-Form denkbar (1,2-Dihydroxy-1,2-diphenylcyclobutan), was durch die MS-HR-Messungen ausgeschlossen werden kann. Zum einen erscheint es sehr unwahrscheinlich, dass 1,2-Dibenzoyl-ethan-Eduktreste ( $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ) sehr gut ionisiert werden und daher die MS-APCI-Messung dominieren, jedoch im NMR-Spektrum gar nicht sichtbar sind. Zum anderen ist im Vergleich mit anderen in dieser Arbeit beschriebenen Pinakol-Verbindungen davon auszugehen, dass diese mittels ESI-Methode gut ionisiert werden. Entsprechende MS-Signale sind jedoch nicht vorhanden. Die breite IR-Bande zwischen  $3600$  und  $3000\text{ cm}^{-1}$  und die auffallend

schwache Carbonyl-Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  werden deshalb auf Verunreinigungen zurückgeführt. Aufgrund der erhaltenen Summenformel wäre zunächst ebenfalls die Bildung von 1,4-Diphenyl-5,6-dioxabicyclo[2.1.1]hexan denkbar. (Eine Nicht-Äquivalenz der Ethylenbrücken-Protonen wird in beiden Fällen durch  $^1\text{H-NMR}$ -Simulation (Mnova) vorhergesagt.) Sie wird jedoch ausgeschlossen aufgrund der zu starken Abweichung der gefundenen chemischen Verschiebung des nicht-aromatischen, quartären C-Atoms bei direkter Nachbarschaft zu zwei O-Atomen (mehr als 25 ppm), was durch Simulation und Datenbank-Vergleich (Mnova, CSEARCH<sup>[297]</sup>) unterstützt wurde. Auch würde der vermutliche Bildungsweg via [2+2]-Cycloaddition über ein instabiles O-Radikal-Intermediat verlaufen. Die Bildung der Peroxo-Funktion könnte stattdessen via eines gut-stabilisierten benzylicischen Zwischenprodukts erfolgen (vgl. S.99 ff.). Die Literatur berichtet, dass eine ebenfalls das 2,3-Dioxabicyclo[2.2.0]hexan-Motiv enthaltende und u.a. aufgrund der beiden gespannten 4er-Ringe zunächst möglicherweise instabil<sup>[300]</sup> erscheinende bzw. durch Substituenten sterisch stabilisierte Verbindung dargestellt und isoliert wurde<sup>[233]</sup>. Eine zu einem 1,2-Dibenzoyl-ethan führende [2+2]-Cycloreversion bzw. ein thermischer 1,2-Dioxetan-Zerfall<sup>[232,301–303]</sup> scheint im Literaturfall und im hiesigen Fall zu unterbleiben.

Vor dem Hintergrund aller genannten Aspekte wird 1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan als Strukturmöglichkeit vorgeschlagen.

#### 8.4.2.2 *para*-(2-Propanol-2-yl)-1,2-dibenzoyl-ethan (Fraktion F3d)

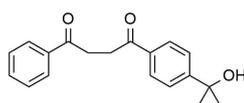


Abbildung 93: *para*-(2-Propanol-2-yl)-1,2-dibenzoyl-ethan

Die Komponente in Fraktion F3d wurde als *para*-(2-Propanol-2-yl)-1,2-dibenzoyl-ethan (Summenformel  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ) identifiziert. Nicht gezeigt sind die Massen-, DEPT-, HSQC- und HMBC-Spektren. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit. Zuordnung: Durch die HMBC-Korrelationen, die COSY-Kopplungsmuster und die  $^1\text{H}$ -Integralverhältnisse ist eindeutig, dass sich die 2-Propanol-2-yl-Substitution in *para*-Stellung des Phenylrings befindet.

Massenspektren:

MS (APCI-HR+): 279,13850 theoret. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2^+$  ( $\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}^+$ ), 279,13797 gefunden.

MS (ESI-HR+): 319,13101 theoret. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NaO}_3^+$  ( $\text{M}+\text{Na}^+$ ), 319,13051 gefunden.

MS (ESI-HR+): 615,27226 theoret. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{NaO}_6^+$  ( $2\text{M}+\text{Na}^+$ ), 615,27179 gefunden.

NMR-Daten für *para*-(2-Propanol-2-yl)-1,2-dibenzoylathan, Fraktion F3d (CDCl<sub>3</sub>)

Eintrag	$\delta$ [ppm]		Anzahl	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C (auch HSQC)			Typ	Kopplungen (aus COSY)	
1	8,03	128,25	4	2 Ph-Ringe	m (überl.)	mit Einträgen 2, 4	128,14; 133,11; 154,44; 198,20; 198,62
2	7,59	124,63	2	Ph	m (überl.)	mit Eintrag 1	72,58; 124,69; 135,27
3	7,58	132,87	1	p-Ph	m (überl.)	mit Eintrag 4	128,07
4	7,48	128,65	2	m-Ph	m (überl.)	mit Einträgen 1, 3	128,64; 136,78
5	3,46	32,81; 32,75	4	CH <sub>2</sub>	m (überl.)	nicht aufgelöst	32,61; 198,62
6	1,61	31,69	6	CH <sub>3</sub>	s	-	31,70; 72,58; 154,41

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 72,58; 135,27; 136,78; 154,44; 198,20; 198,62

CH<sub>2</sub>-Paare: 5 untereinander

Tabelle 24: NMR-Daten von *para*-(2-Propanol-2-yl)-1,2-dibenzoylathan (Fraktion F3d).

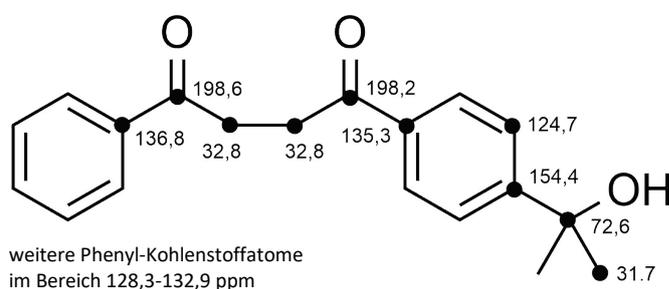


Abbildung 94: Zuordnung der <sup>13</sup>C-Verschiebungen von *para*-(2-Propanol-2-yl)-1,2-dibenzoylathan. Die Verbindung ist in der SciFinder-Datenbank<sup>[28]</sup> bisher nicht beschrieben. Der Vergleich mit simulierten Spektren (Mnova) und der CSEARCH-Datenbank<sup>[297]</sup> lieferte eine gute Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen.

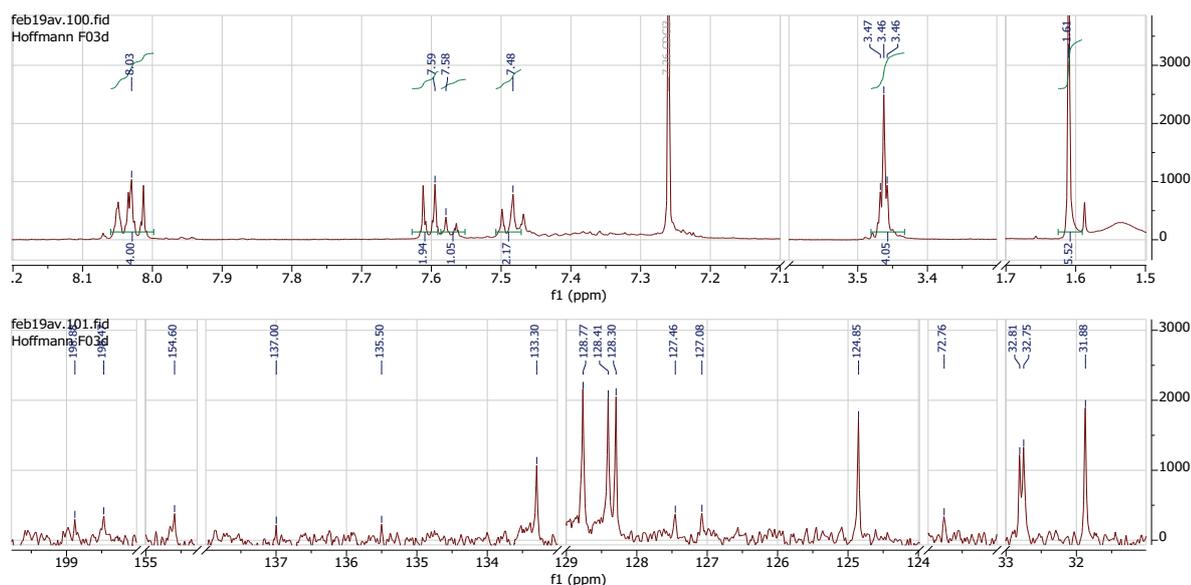


Abbildung 95: <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Fraktion F3d.

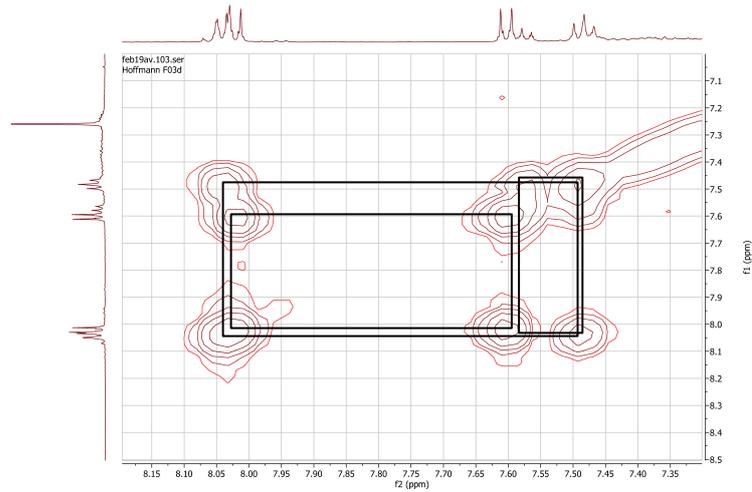


Abbildung 96: COSY-Spektrum der Fraktion F3d (Ausschnitt der Aromatensignale). Kopplungen sind als schwarze Rechtecke markiert.

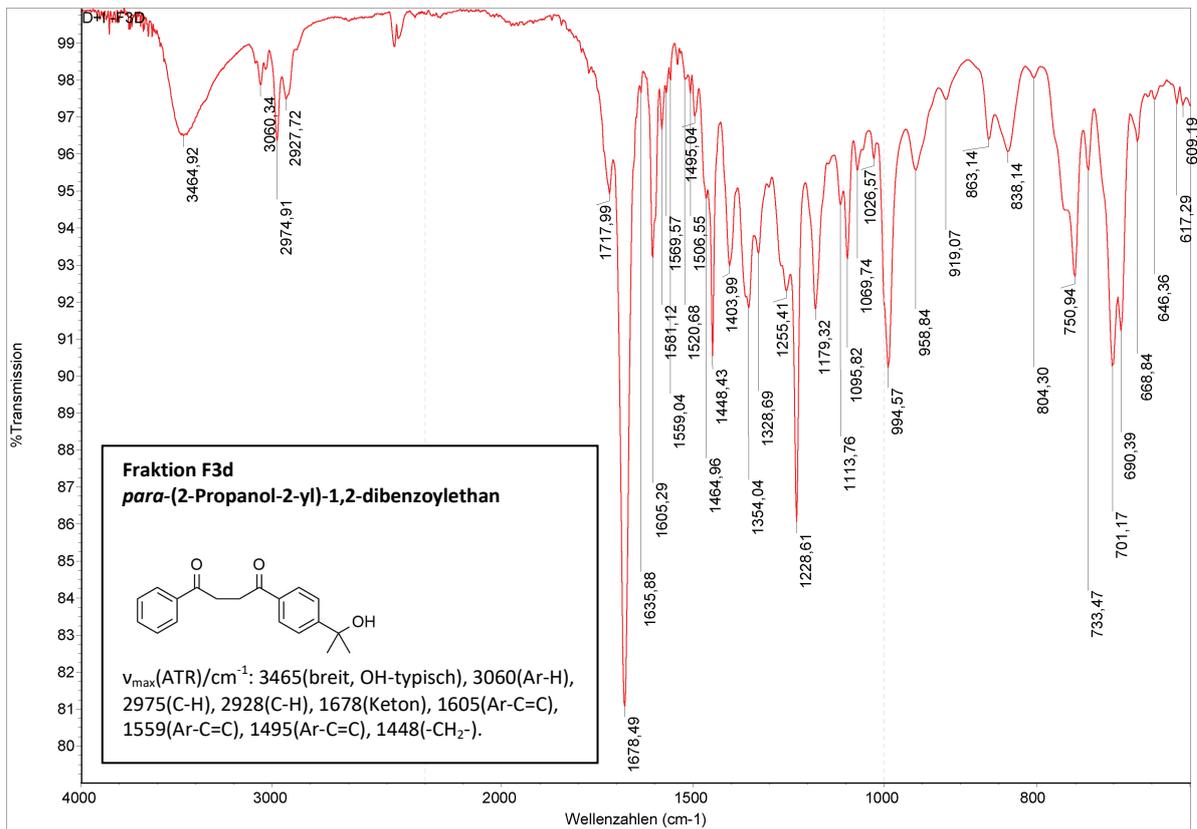


Abbildung 97: IR-Spektrum der Fraktion F11.

### 8.4.2.3 1-(4-(1-Hydroxy-4-oxo-1,4-diphenylbutyl)phenyl)-4-phenylbutan-1,4-dion und 2,3-Dihydronaphthalin-1,4-dion (beide möglicherweise, Fraktion F5)

Die Informationen und mögliche Strukturen zur Fraktion F5 sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Die Strukturmöglichkeiten könnten vorliegen, aber sie konnten nicht eindeutig bestimmt werden. Sie stehen in keinem Widerspruch zu den Daten. Jedoch fehlen eindeutige Zuordnungen, und nicht alle zu erwartenden Signale wurden beobachtet.

#### Informationen zu Fraktion F5

MS Die Probe ist ein Gemisch:

$C_{32}H_{26}O_3$  (APCI-HR, ESI-HR)

Doppelbindungsäquivalente = 20  
(nach Wasserabspaltung)

$C_{10}H_8O_2$  (APCI-HR)

Doppelbindungsäquivalente = 7

NMR Vermutlich liegt vor:

Mehrere Phenylringe bei 7,1-8,1 ppm

Mehrere Ethylenbrücken bei 2,75-3,55 ppm:

Aufspaltungsmuster sind vorhanden

Mehrere sehr ähnlich-verschobene Signale bei 3,45 ppm

Die chemische Verschiebung lässt eine Nachbarschaft zu Carbonylgruppen vermuten.

Protonen befinden sich an mindestens 3 verschiedenen C-Atomen

Das  $^1H$ -Signalverhältnis zw. Phenylringen und Ethylenbrücken beträgt ca. 11:4

Auf Basis der Summenformel  $C_{32}H_{26}O_3$  könnte dies 4 Phenylringen und 2 Ethylenbrücken entsprechen.

Kleinstsignale zw. 3,8-6,6 ppm werden vernachlässigt

Ein breites Singulett bei 1,54 ppm wird vernachlässigt

Quartäre Kohlenstoffatome: Ein Signal ist bei 142 ppm vorhanden (Aromat).

Eventuell liegt ein quartärer C unter dem Chloroform-Signal bei ca. 77 ppm (HMBC).

HMBC: Die Probe ist vermutlich ein Gemisch aus mindestens 2 Komponenten.

Phenylische Protonen koppeln mit drei verschiedenen Carbonyl-C-Signalen

Das starke Signal bei 3,45 ppm koppelt mit einer Phenylcarbonyl-Gruppe (198,5 ppm)

Die Signale bei 2,8-2,9 ppm koppeln mit einer anderen Phenylcarbonylgruppe (201 ppm)

Das Signal bei 3,65 ppm koppelt mit einer weiteren Carbonylgruppe (198 ppm)

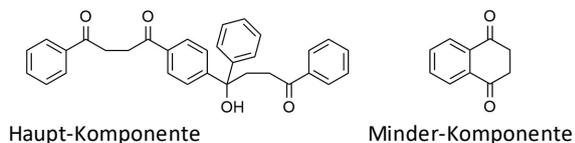
IR Vermutlich liegt vor:

Carbonyl-Signal ( $1679\text{ cm}^{-1}$ )

Ein schwaches OH-Gruppen-Signal ( $3446\text{ cm}^{-1}$ ), was für nur eine OH-Gruppe spricht.

Ein schwaches Signal ( $2361\text{ cm}^{-1}$ ) das auf eine Dreifachbindung (nicht-endständiges Alkin oder Nitril) schließen lässt. Dies ist vermutlich auf eine Verunreinigung zurückzuführen.

## Mögliche Strukturen im Gemisch von Fraktion F5



## Vergleich mit der CSEARCH-Datenbank [ppm]

Experimentell		Datenbank		Datenbank	
Signale	Zuordnung	Datenbank	Übereinst.	Datenbank	Übereinst.
32,8	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	32,0	gut		
33,7	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	33,2	gut		
35,4	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	33,2	gut		
38,6	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	40,4	gut	37,8	gut
77,8	C quart.	78,1	gut		
125,9	Phenyl	125,7	gut		
126,3	Phenyl	126,2	gut	126,7	gut
126,9	Phenyl	127,2	gut		
ca. 128 (mehrere)	Phenyl	ca. 128 (mehrere)	gut		
ca. 133	Phenyl	133,2	gut	132,7	gut
ca. 135	C quart. (Ar)			135,9	gut
ca. 136	C quart. (Ar)	137,8	gut		
146,3	C quart. (Ar)	146,2	gut		
197,5	Carbonyl-C	199,3	gut	196,6	gut
198,5	Carbonyl-C	199,3	gut		
201	Carbonyl-C	200,4	gut		

Konnektivität (HMBC)	plausibel	plausibel
Mech. Bildung plausibel?	ja	ja
Gespannte Ringsysteme:	nein	nein

## 1,2-Dibenzoylethan

Verteilungskoeff. Octanol-Wasser (A)	5,1	1,2	3,03
--------------------------------------	-----	-----	------

Elutionsreihenfolge: Das F5-Gemisch eluierte nach 1,2-Dibenzoylethan und sollte daher unpolarer sein

Tabelle 25 (zweiseitig): Strukturinformationen und mögliche Strukturen der Fraktion F5.

(A) Berechnet nach MM2-Kraftfeld-Energieminimierung mit Chem3D-Pro (V8.0.0.231) (PerkinElmer). Je unpolarer die Verbindung ist, desto höher ist der resultierende Verteilungskoeffizient zwischen Octanol und Wasser.

#### 8.4.2.4 3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktionen F6a, F7, F10 und F11) und 3,3-Dimethyl-1,4-diphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (möglicherw., Fraktionen F6a, F7 und F10)

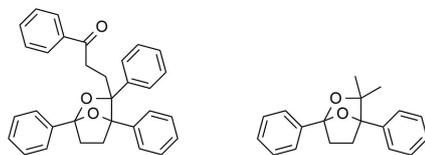


Abbildung 98: 3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan und 3,3-Dimethyl-1,4-diphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (möglicherweise)

Die Fraktionen F6a und F7 sind vermutlich Gemische, die jeweils aus ko-eluierendem 3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan ( $C_{32}H_{28}O_3$ ) und 3,3-Dimethyl-1,4-diphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan ( $C_{19}H_{20}O_2$ ) bestehen. Die Fraktionen F10 und F11 bestehen hauptsächlich aus  $C_{32}H_{28}O_3$ , und  $C_{19}H_{20}O_2$  ist als Verunreinigung vorhanden. F11 erscheint am saubersten und ergab die zur Charakterisierung geeignetsten Mengen. Fraktion F11 konnte durch Vergleich mit Literatur- $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten (in  $CD_2Cl_2$  gemessen) im Zusammenhang mit der dort berichteten Kristallstruktur<sup>[304]</sup> dem (1*S*,3*S*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*R*,4*R*)-Enantiomerenpaar von 3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan zugeordnet werden. Die Abweichung der  $^{13}C$ -NMR-Signale liegt dabei zwischen 0,02 und 0,65 ppm, was als Übereinstimmung gewertet wird. Im Folgenden sind die wichtigsten Daten, hauptsächlich anhand der Fraktion F11, gezeigt und die Vorgehensweise erläutert, auf deren Basis die Strukturen abgeleitet wurden. Nicht gezeigt sind die Massen-, DEPT-, COSY-, HSQC- und HMBC-Spektren. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit.

gefundene Massen (alle 1+ -ionisiert)							theoret. monoisotop.		Summenformel	Typ
F6a		F7	F10	F11		Mittelwert	Masse			
APCI	ESI	ESI	APCI	ESI	APCI	ESI				
263,14388	263,14308						263,14348	263,14359	$C_{19}H_{19}O$	M+H-H <sub>2</sub> O+
281,15420	281,15366	281,15386					281,15391	281,15415	$C_{19}H_{21}O_2$	M+H+
443,20173	443,20063	443,20091	443,20762	443,20012	443,20844	443,20063	443,20287	443,20111	$C_{32}H_{27}O_2$	M+H-H <sub>2</sub> O+
	461,21114	461,21148		461,21068	461,21927	461,21120	461,21275	461,21167	$C_{32}H_{29}O_3$	M+H+
	483,19311	483,19346		483,19260		483,19313	483,19308	483,19361	$C_{32}H_{28}NaO_3$	M+Na+
	943,39727			943,39633		943,39723	943,39694	943,39746	$C_{64}H_{56}NaO_6$	2M+Na+

Tabelle 26: Gefundene Massensignale in den Fraktionen F6a, F7, F10 und F11.

Einige HR-APCI- und HR-ESI-Messungen streuen wider Erwarten teilweise relativ stark. Auf Basis der NMR-Informationen wird davon ausgegangen, dass die gezeigte Interpretation korrekt ist.

#### NMR-Daten für (1*S*,3*S*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*R*,4*R*)-3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan, Fraktion F11 ( $CDCl_3$ )

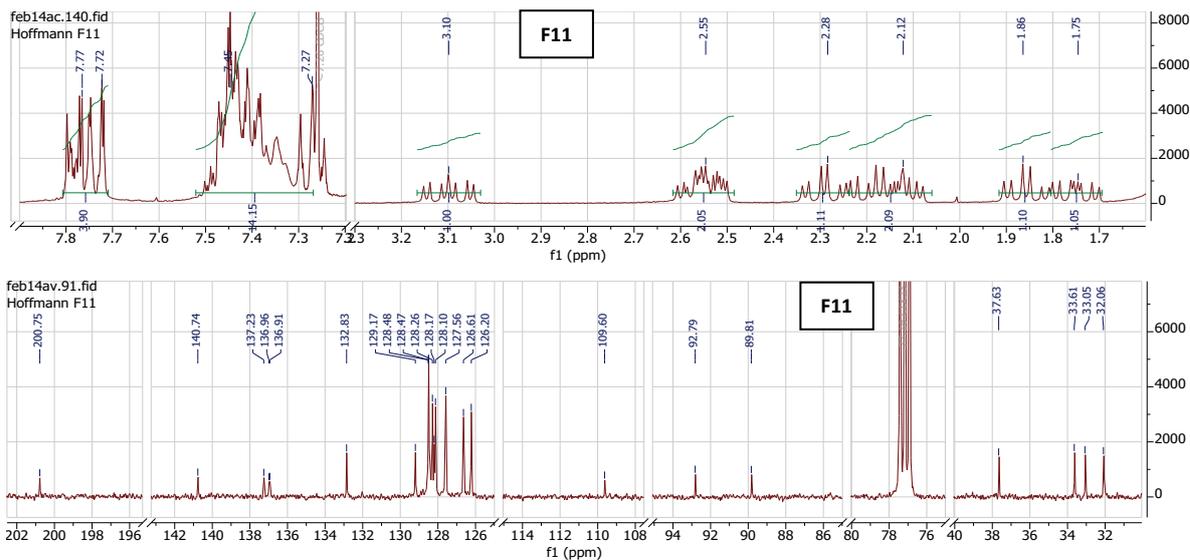
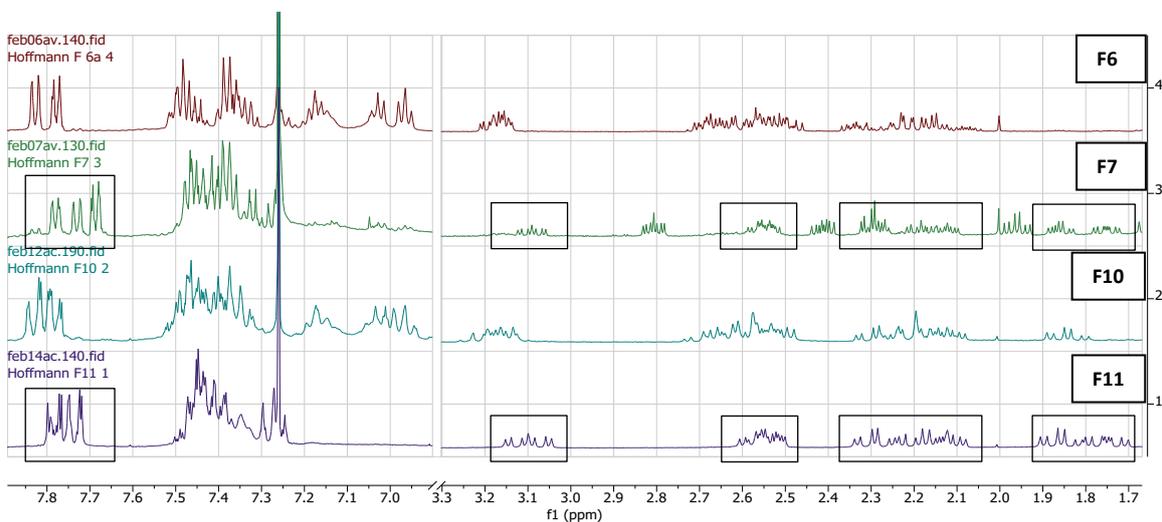
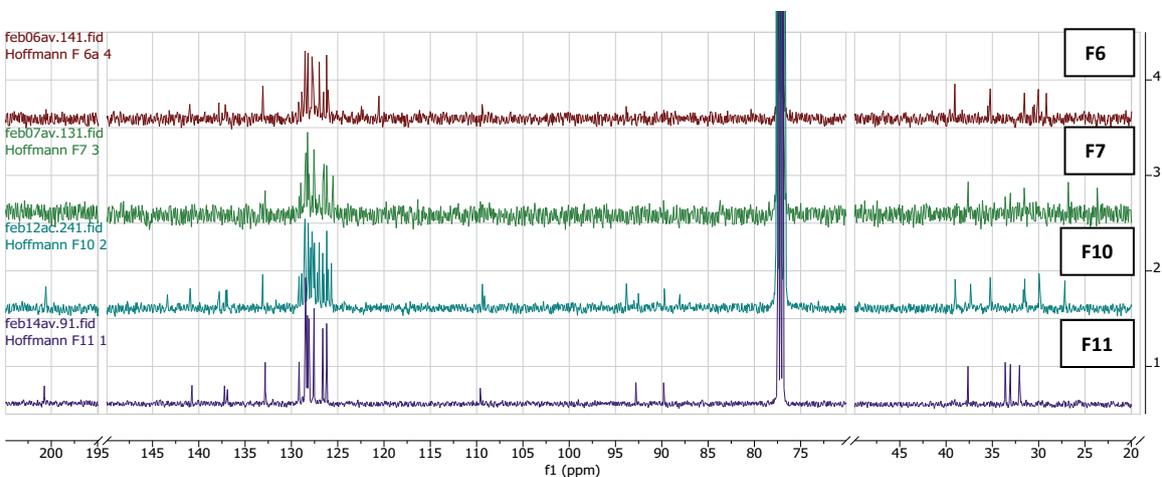
Eintrag	$\delta$ [ppm]		Anzahl	Typ	Multiplettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen	
	$^1H$	$^{13}C$ (aus $^{13}C$ , HSQC, HMCB)			Typ	Kopplungen (aus COSY)	HMBC [ppm]	
1	7,8-7,7	126-132,6 (Bereich)	5	Ph	m	mit Eintrag 2	109,47; 126,39; 128,09; 128,14; 132,65; 200,65	
2	7,5-7,3	126-132,6 (Bereich)	15	Ph	m	mit Eintrag 1	92,73; 126,05; 127,95; 128 (Bereich); 136,75; 136,85; 137,11	
3	3,10	33	1	CH <sub>2</sub>	m	mit Eintrag 6	33,44; 89,64; 200,62	
4	2,55	33,5; 37,5	2	CH <sub>2</sub>	m	mit Einträge 5, 8	33,05; 89,76; 92,78; 109,54; 140,69; 200,45	
5	2,28	37,5	1	CH <sub>2</sub>	m	mit Einträge 4, 7	31,85; 92,71; 109,44	
6	2,12	32; 33	2	CH <sub>2</sub>	m	mit Einträge 3, 7	33,48; 37,39; 89,52; 109,44 (schwach); 200,66	
7	1,86	32	1	CH <sub>2</sub>	m	mit Einträge 5, 6	37,45; 89,63; 92,59; 137,07	
8	1,75	33,5	1	CH <sub>2</sub>	m	mit Eintrag 4	32,93; 200,70	

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 89,6; 92,7; 109,5; 136,75; 136,85; 137,1; 140,5; 200,65

CH<sub>2</sub>-Paare: 3,6; 4,8; 4,5; 6,7

Die  $^{13}C$ -Werte im Bereich von ca. 32-37,5 ppm wurde im Vergleich mit den anderen Spektren gerundet angegeben aufgrund schlechter HSQC-Qualität

Tabelle 27: NMR-Daten von (1*S*,3*S*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*R*,4*R*)-3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktion F11). Aufgrund schlechter Spektrenqualität wurden die  $^{13}C$ -Werte im Bereich von ca. 32-37,5 ppm gerundet angegeben.

Abbildung 99:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Fraktion F11.Abbildung 100: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Fraktionen F6a, F7, F10 und F11. Die Spektren wurden teilweise bei verschiedenen Frequenzen aufgenommen.Abbildung 101: Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Fraktionen F6a, F7, F10 und F11.

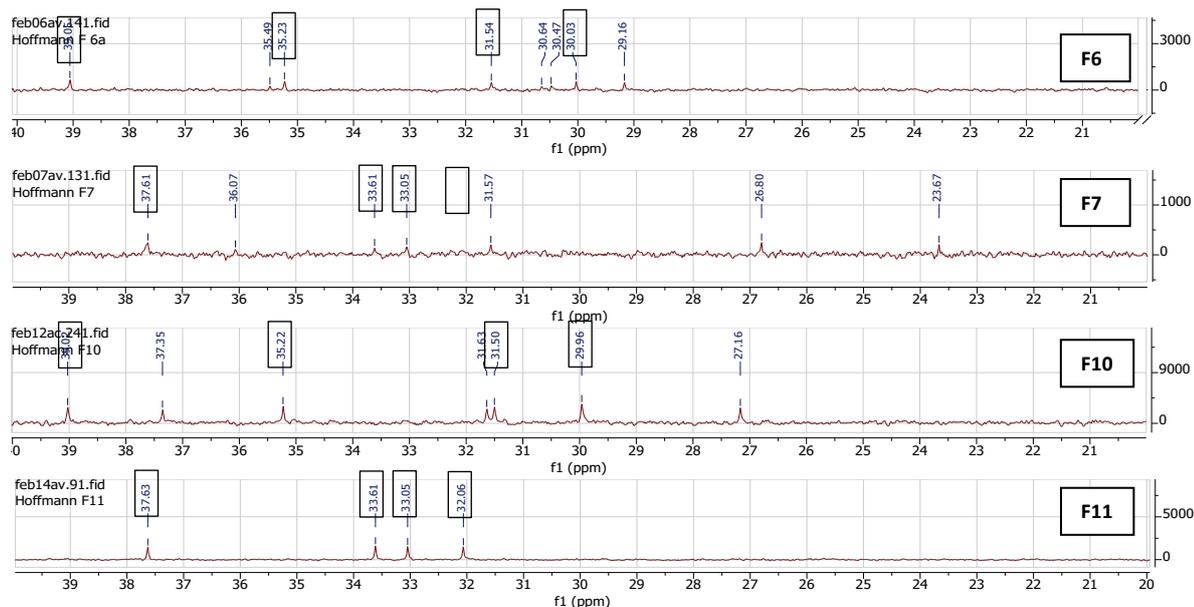


Abbildung 102: Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Fraktionen F6a, F7, F10 und F11 im Bereich zwischen 20-40 ppm. Sich vermutlich entsprechende Signale der jeweiligen vermuteten Hauptkomponente 3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan sind schwarz markiert. Bei F7 entspricht ein Signal bei ca. 32 ppm in der Größenordnung des Grundrauschens der Entsprechung von F11.

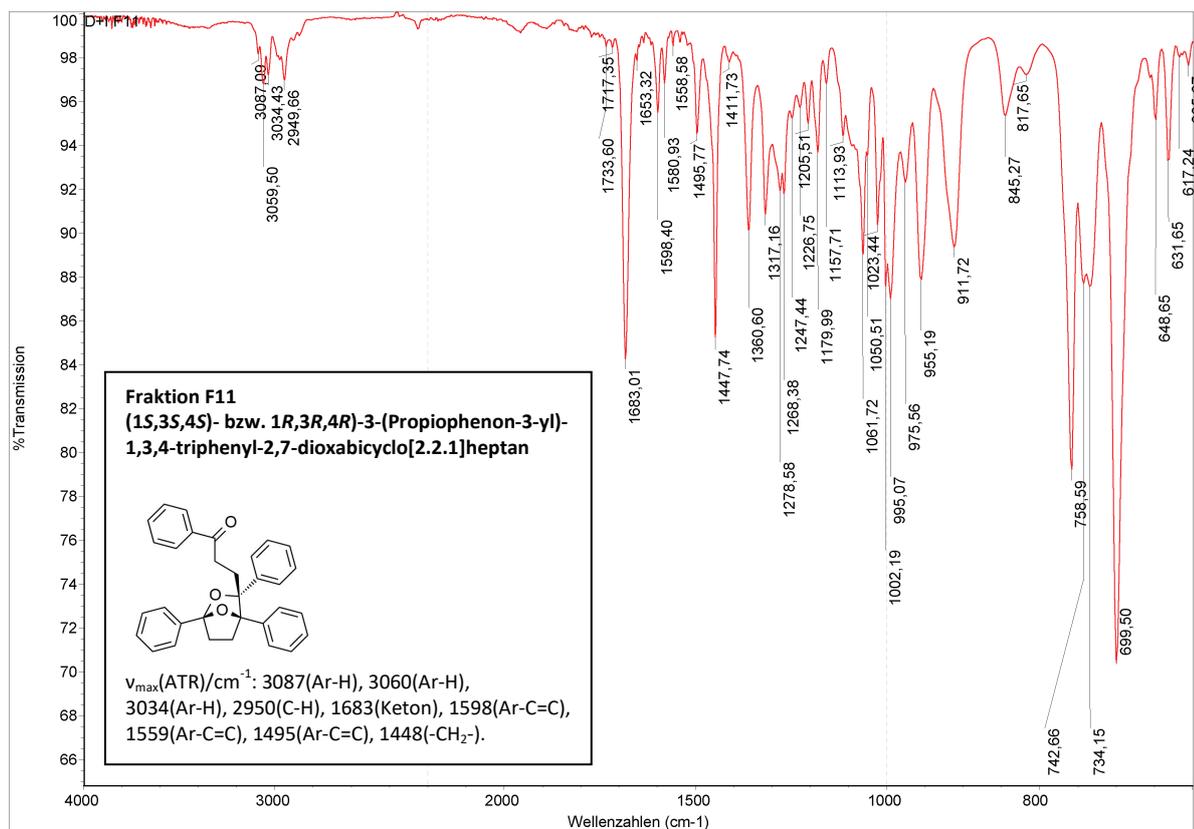


Abbildung 103: IR-Spektrum der Fraktion F11.

Aufgrund der geringen Probenmengen konnten teilweise nicht alle Informationen aus den Spektren erhalten werden. Der Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen bei den vier Fraktionen im Bereich von 20-40 ppm zeigt in einigen Fällen eine gleiche chemische Verschiebung, aber auch einige andere Signale mit ähnlichen chemischen Verschiebungen.

Da bei den genannten bicyclischen Verbindungen der Summenformel  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_3$  keine weiteren Stereoisomere möglich sind wird vermutet, dass die Unterschiedlichkeiten unter den  $^1\text{H}$ - bzw. den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auf zweierlei zurückzuführen sind. Zum einen sind Verunreinigungen anwesend bzw. werden Gemische betrachtet, und zum anderen ist die Spektren-Qualität zu schlecht, um einige zu erwartende Signale gegenüber dem Grundrauschen zu erkennen.

Fazit: Die Fraktionen F7 und F11 enthalten die (1*S*,3*S*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*R*,4*R*)-Stereoisomere, und die Fraktionen F6a und F10 vermutlich die (1*S*,3*R*,4*S*)- bzw. (1*R*,3*S*,4*R*)-Stereoisomere von 3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Abbildung 104).

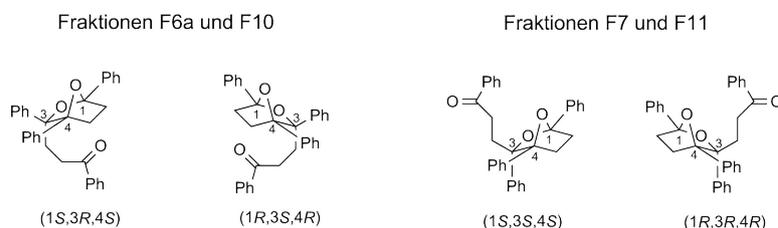


Abbildung 104: Stereoisomere von 3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan.

Die zweite anwesende Komponente in F6a ( $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ) besteht möglicherweise aus 3,3-Dimethyl-1,4-diphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan. Es wurden keine weiteren funktionellen Gruppen gefunden (IR), und die Masse stimmt mit ähnlicher Abweichung wie bei Fraktion F11 ( $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_3$ ) überein mit der theoretischen monoisotopischen Masse. In den NMR-Spektren sind Methyl-Singulett-Signale bei 1,65 und 1,60 ppm ( $^1\text{H}$ ), passende Integralsummen-Verhältnisse der überlagerten Phenylringe und Ethylenbrücken ( $^1\text{H}$ ), und ein Methylsignal bei 29,2 ppm ( $^{13}\text{C}$  und DEPT) vorhanden, mit welchem die  $^1\text{H}$ -Methylsignale korrelieren (HMBC). Weiterhin korrelieren die beiden Methylsignale mit Kohlenstoffatomen bei 84,8 und 148,7 ppm. Durch Simulation- und CSEARCH-Datenbank<sup>[297]</sup>-Vergleich würden die Korrelationen teilweise zum vermuteten Strukturmotiv passen (23 bzw. 23 ppm; 82 bzw. 83 ppm; 143 bzw. 144 ppm), es sind aber Abweichungen von bis zu 6 ppm bzw. Restunsicherheiten vorhanden. Schließlich würde der Bildungsweg jenem des verifizierten Produkts in F11 im Prinzip entsprechen.

### 8.4.2.5 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktion F8)

Die Informationen zu 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktion F8) sind im Zusammenhang mit den Fraktionen P10 und P11 der photochemischen Umsetzung von Butyrophenon gezeigt (siehe S.195), die ebenfalls 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]-heptan entsprechen.

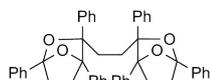
### 8.4.2.6 1,2-bis(1,3,4-Triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan-3-yl)ethan (möglicherw., Fraktion F12)

Die wenigen erhaltenen Informationen zur Fraktion F12 sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

#### Informationen zu Fraktion F12

MS	APCI-HR und ESI-HR: $C_{48}H_{42}O_4$ neben weiteren Signalen	Doppelbindungsäquivalente = 28 Die Probe ist ein Gemisch
NMR	Es wurde nur ein schlecht aufgelöstes $^1H$ -NMR-Spektrum erhalten Phenylprotonen und Alkylprotonen sind vorhanden Olefin-Protonen sind nicht vorhanden	
IR	nicht gemessen	

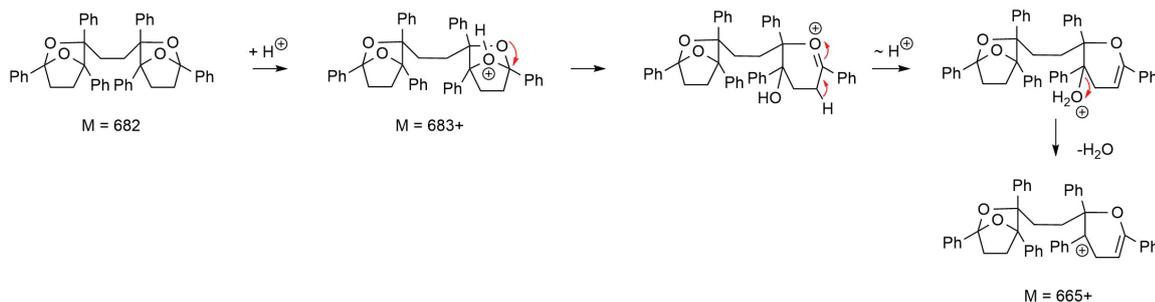
#### Strukturidee



Die Bildung wäre mechanistisch plausibel  
Es wären nur wenig-gespannte 5er-Ringe  
und 6er-Ringe vorhanden

Tabelle 28: Strukturinformationen und mögliche Struktur der Fraktion F12.

Möglicherweise sind Reaktionsmuster (Photoreduktion von 1,2-Dibenzoylathan, Pinakolbildung, Cyclisierung, Wasserabspaltung) abgelaufen, die auch bei den anderen, besser charakterisierten Fraktionen vorgeschlagen werden. Zur Erklärung der Summenformel  $C_{48}H_{42}O_4$  müssen drei 1,2-Dibenzoylathan-Grundkörper kuppeln, gefolgt von zweimaliger Wasserabspaltung. Damit die beobachtete Masse entsteht, müssten also vorher vier Carbonylgruppen photoreduziert werden. Die Struktur der Masse  $M=682$  würde durch Protonierung das gefundene ESI-Signal von  $683+$  ergeben: Durch Ringöffnung, Umprotonierung und sukzessivem Wasserverlust wäre das APCI-Signal von  $665+$  erklärbar (Schema 37).



Schema 37: Mögliche Erklärung der gefundenen Massensignale zu Fraktion F12.  
(Erläuterungen im Fließtext.)

#### 8.4.3 Photochemische Umsetzung von 1,2-Dibenzoylethan mit Vinylacetat

Photoreaktion (22-06-18) und Aufarbeitung: 1,2-Dibenzoylethan (239 mg, 1 mmol, 0,01 M) und Vinylacetat (200  $\mu$ L, 2,2 mmol, 0,022 M) wurde in Acetonitril (Qualität für die Chromatographie, 100 mL) mit zwei UVA-Röhrenlichtquellen (umgeben von einem Aluminiumfolienreflektor) in einem 100 mL-Duranglas-Einhalskolben (Schliff durch Stopfen verschlossen) nach Sauerstoffausschluss durch Spülen mit Argon (5 min) unter Ventilator Kühlung und Rühren bestrahlt (7,5 h). Nach Umsatzkontrolle und erneutem Spülen mit Argon wurde weitere 90 min mittels zweier UVA-LED-Lichtquellen (jew. 1 cm Abstand ohne Reflektor) weiterbestrahlt. Der Peroxidtest war negativ und der pH-Wert unverändert neutral. Die DC-Kontrolle zeigte den teilweisen Umsatz von 1,2-Dibenzoylethan. Das Lösemittel wurde unter reduziertem Druck entfernt (40°C, sukz. bis 155 mbar).

Flash-Chromatographie: Der Rückstand wurde in 10 mL EE gelöst. Anschließend wurden 40 mL Cy unter starkem Schwenken hinzugegeben. Die aus ca. 50 mL bestehende Lösung blieb klar. Vom resultierenden Volumen der Produktmischung wurden in drei isokratischen Trennläufen 20 mL injiziert. Methodenparameter: Instationäre Phase Cy 80% : EE 20% (v/v); stationäre Phase HP SI 24 g; Volumenstrom 10 mL min<sup>-1</sup>; Detektion bei 254 nm.

Die Fraktionen zeigten in Abhängigkeit vom injizierten Volumen eine unterschiedliche Retentionszeit. Die erst-eluierende Hauptfraktion kann 1,2-Dibenzoylethan zugeordnet werden. Drei weitere mit schwachem Detektorsignal behaftete und überlappende Fraktionen wurden jeweils erhalten (F2a,b,c). Nach Verdampfen des Lösemittels durch offenes Stehenlassen im Abzug wurden die geringen Rückstandsmengen der jeweiligen Fraktion mit DCCl<sub>3</sub> gelöst und vereinigt.

Nur die Fraktion F2a (ca. 25 mg) erwies sich durch analytische HPLC-Kontrolle als rein und wurde spektroskopisch untersucht. Die Fraktionen F2b und F2c erscheinen gemäß MS-APCI-Messung als vergleichbar und entsprechen möglicherweise Stereoisomeren, worauf auch erhaltene NMR-Spektren von Fraktion F2c hinweisen (beides nicht gezeigt).

Die erhaltene Menge der Fraktion F2a von ca. 25 mg entspricht hochgerechnet einem Umsatz von ca. 20% des 1,2-Dibenzoylethans. Unter der abgeschätzten Annahme, dass die beiden Fraktionen F2b und F2c gemeinsam in etwa der halben Menge wie Fraktion F2a entsprechen, wurde 1,2-Dibenzoylethan zu ca. 30% umgesetzt.

### 8.4.3.1 (1R,3R,6S)- bzw. (1S,3S,6R)-1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetat (Fraktion F2a)

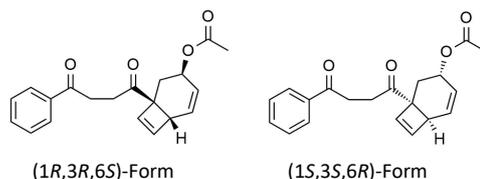


Abbildung 105: 1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)-bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetat

Die Fraktion F2a wurde als (1R,3R,6S)- bzw. (1S,3S,6R)-1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)-bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetat (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>) identifiziert. Literaturbekannt ist die *ortho*-Photocycloaddition zwischen bspw. *para*-Methoxy-Acetophenon und Vinylacetat; auf 1,2-Dibenzoylathan übertragen erfolgt die Bildung des nachgewiesenen Produkts durch eine *ortho*-Photocycloaddition zwischen dem Phenylring und der Vinylgruppe, gefolgt von einer zweimaligen Umlagerung der Struktur<sup>[26,27]</sup> (und dortige Referenzen, vgl. auch Abbildung 108). Nicht gezeigt sind die Massen-, DEPT-, HSQC-, HMBC- und NOESY-Spektren. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit. Die Strukturen der regioisomeren *ortho*-Additionsverbindungen bzw. der Vorläuferverbindungen selbst stimmen weniger gut mit dem Datenbankvergleich (CSEARCH<sup>[297]</sup>), der Simulation (Mnova) und den experimentell erhaltenen Konnektivitäten (HMBC) überein (nicht gezeigt). Die (1R,3R,6S)- bzw. (1S,3S,6R)-Stereokonfiguration wurde aufgrund der NOESY-Daten bzw. auf Basis eines Molekülmodells bestimmt und ist mit Restunsicherheiten behaftet.

Massenspektren: MS (APCI+): 325,14398 theoret. für C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> (M+H<sup>+</sup>), 325,15 gefunden.

#### NMR-Daten für (1R,3R,6S)- bzw. (1S,3S,6R)-1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)-bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetat, Fraktion F2a (CDCl<sub>3</sub>)

Eintrag	δ [ppm]			Multipl.str. und Koppl.					Konnektivitäts-Korrelationen HMBC [ppm]
	<sup>1</sup> H (aus HSQC)	<sup>13</sup> C (aus HSQC)	(A)	Anzahl H	Typ	Typ	aus COSY [ppm] (B)		
1	7,91	128,00	128,2	2	CH (Ar, ortho)	dt	7,39	127,95; 133,06; 198,54	
2	7,49	132,96	133,3	1	CH (Ar, para)	tt	7,39	127,95	
3	7,39	128,54	128,7	2	CH (Ar, meta)	m	7,91; 7,49	128,63; 136,66	
4	6,28	136,97	137,1	1	CH(Olefin)	d	6,13	44,24; 59,04; 140,02	
5	6,13	139,93	140,0	1	CH(Olefin)	dd	6,28	44,35; 59,22; 137,00	
6	5,87	127,87	128,1	1	CH(Olefin)	ddd	5,79; 3,51	44,17; 58,85; 68,18	
7	5,79	131,10	131,3	1	CH(Olefin)	dt	5,87	32,64; 44,25; 140,16	
8	5,19	68,16	68,4	1	O-CH(aliph)	ddq	2,28; 1,83	-	
9	3,51	44,51	44,6	1	CH(aliph)	d	5,87	59,08; 127,85; 131,12; 136,82; 140,04; 209,16	
10	3,22	32,17	32,6; 32,3	2	Carbonyl-CH <sub>2</sub>	thept	3,01; 2,82	32,11; 198,43; 209,18	
11	3,01	32,02	32,3	1	Carbonyl-CH <sub>2</sub>	ddd	3,22; 2,82	32,40; 198,64; 209,35	
12	2,82	31,67	32,6	1	Carbonyl-CH <sub>2</sub>	ddd	3,22; 3,01	32,45; 198,58; 209,10	
13	2,28	32,53	32,9	1	CH <sub>2</sub>	dd	5,19; 1,83	44,30; 59,14; 68,18; 131,09; 136,85; ev. 209,38	
14	2,01	21,2	21,4	3	Carbonyl-CH <sub>3</sub>	s	-	ev. 68,04; 170,56	
15	1,83	32,61	32,9	1	CH <sub>2</sub>	dd	5,19; 2,28	44,34; 59,11; 68,11; 131,11; 136,90; 209,16	

6 quartäre Kohlenstoffatome (HMBC):

"1,2-Dibenzoylathan-Fragment" 209,14; 198,56; 136,90 (aus DEPT)

"Acetat-Fragment" 170,54

"Situation-dazwischen-Fragment" 59,1

CH<sub>2</sub>-Paare: 10,12; 10,11; 13,15

(A) Die <sup>13</sup>C-Signale sind aus dem <sup>13</sup>C-Spektrum differenzierter abgelesen und gerundet gezeigt.

(B) Spinsysteme sind farbig zusammengefasst.

NOESY-Korrelationen (Auswahl an Einträgen,

Angabe des Mittelwerts der Integrale)

Eintrag

1	mit 2 (-8,8)
2	mit 1 (-8,8)
4	mit 8 (-0,7); mit 9 (-0,52); mit 13 (-0,99)
5	mit 8 (-0,22); mit 9 (-0,98)
6	mit 8 (-0,22); mit 9 (ca. -4,0)
7	mit 8 (-1,22); mit 9 (-0,36)
8	mit 4 (-0,7); mit 5 (-0,22); mit 6 (-0,22); mit 7 (-1,22); mit 9 (ev. -0,17); mit 13 (-4,5); mit 15 (-0,9)
9	mit 4 (-0,52); mit 5 (-0,98); mit 6 (ca. -4,0); mit 7 (-0,36); mit 9 (ev. -0,17); mit 15 (-0,39)
13	mit 4 (-0,99); mit 8 (-4,5); mit 15 (-24,7)
15	mit 8 (-0,9); mit 9 (-0,39); mit 13 (-24,7)

Tabelle 29: NMR-Daten von 1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)-bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetat (Fraktion F2a).

Farbige Stellen markieren miteinander koppelnde Protonen.

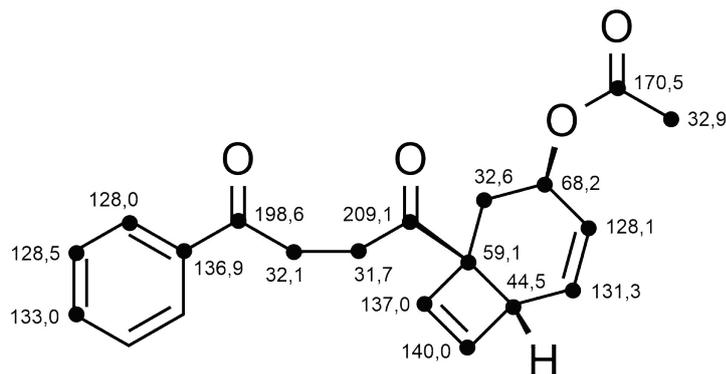


Abbildung 106: Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen zu 1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)-bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetat.

Die Verbindung ist in der SciFinder-Datenbank <sup>[28]</sup> bisher nicht beschrieben.

Der Vergleich mit simulierten Spektren (Mnova) und der CSEARCH-Datenbank <sup>[297]</sup> lieferte eine gute Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen.

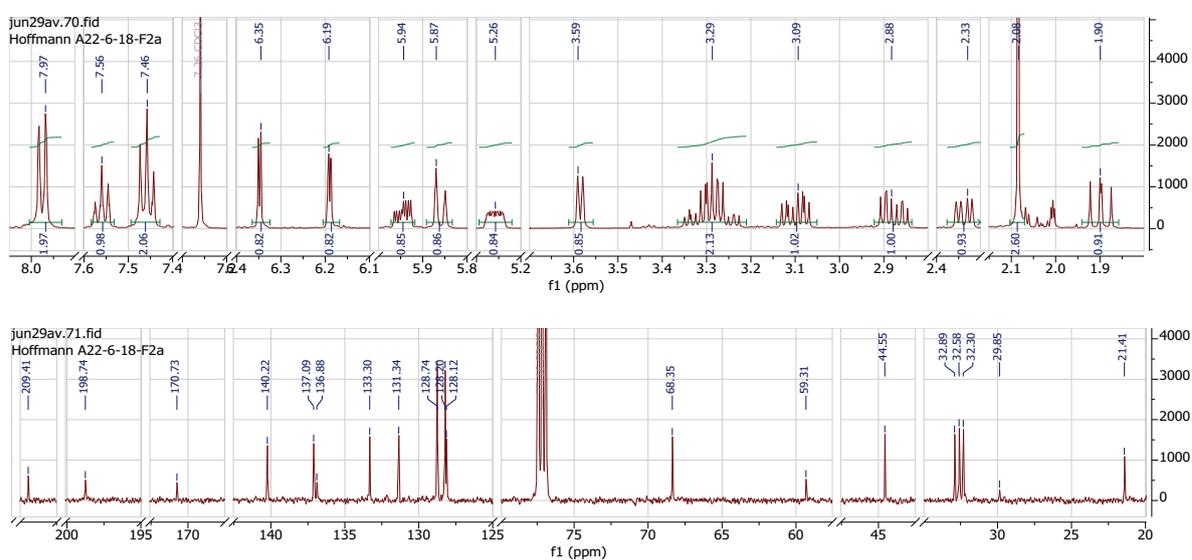


Abbildung 107:  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Fraktion F2a.

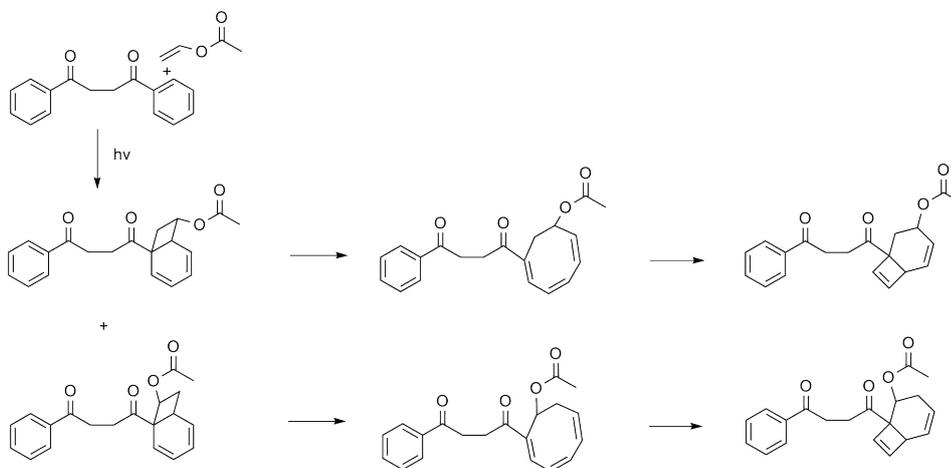


Abbildung 108: Literaturanaloge Bildungswege der sechs mittels  $^{13}\text{C}$ -Spektrumsimulation verglichenen Verbindungen. <sup>[26,27]</sup> (vgl. Abbildung 109).

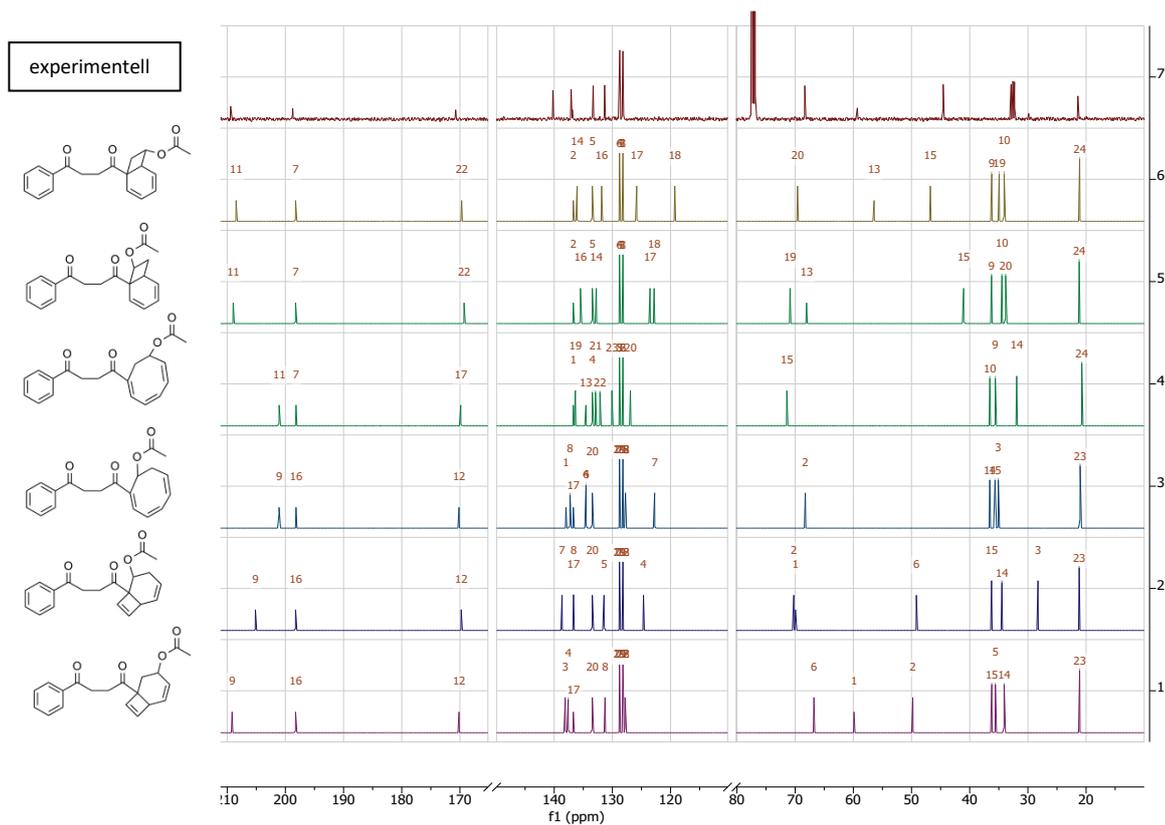


Abbildung 109: Vergleich des experimentellen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von Fraktion F2a mit den sechs simulierten (Mnova)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der denkbaren Regioisomeren bzw. Vorläuferverbindungen.

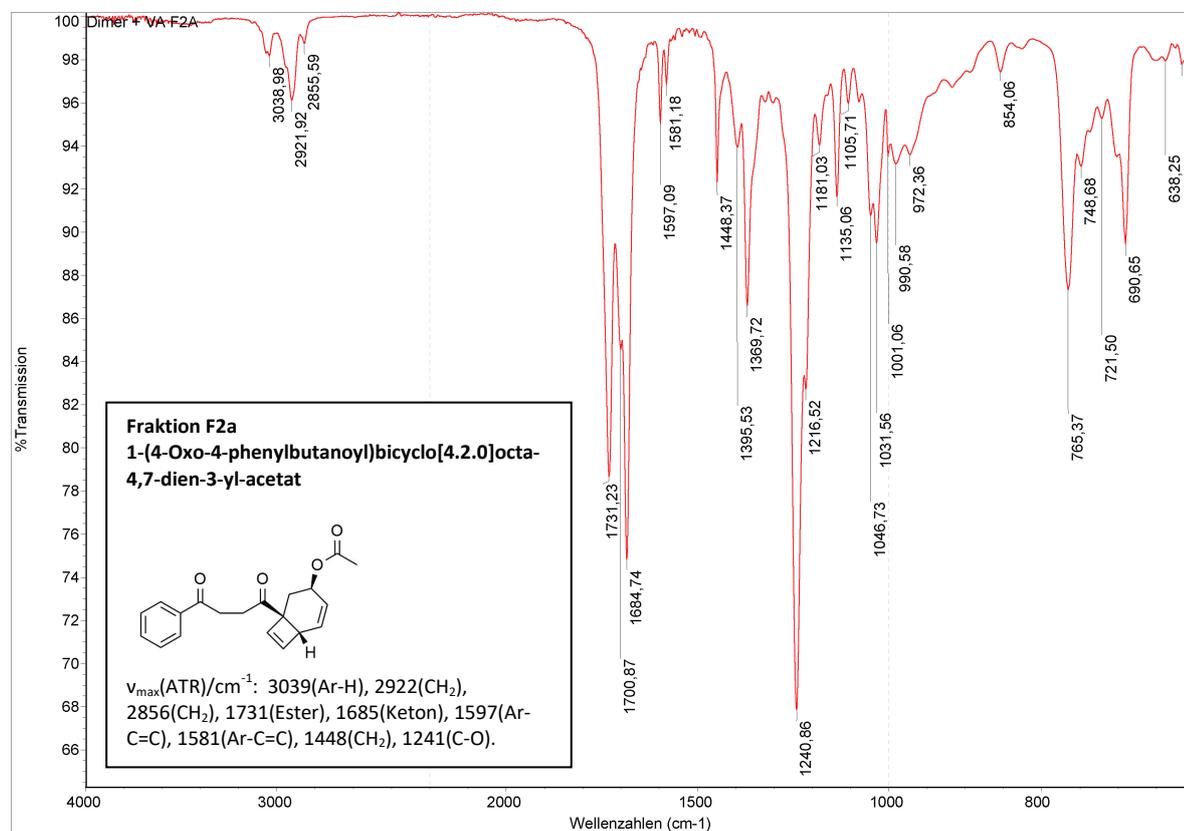
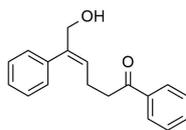


Abbildung 110: IR-Spektrum der Fraktion F2a.

#### 8.4.4 Photochemische Umsetzung von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon

Photoreaktion (04-05-18) und Aufarbeitung: Das isolierte 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon (Gemisch der Enantiomerenpaare, ca. 12 mg, ca. 0,045 mmol) wurde in Acetonitril (Qualität für die Chromatographie, 100 mL) gelöst und mit 2 UVA-Röhrenlichtquellen in einem 100 mL-Quarz-Erlenmeyerkolben mit Schliff nach Sauerstoffausschluss durch Spülen mit Argon (5 min) unter Ventilator Kühlung und Rühren bestrahlt (10,5 h). Die Bestrahlung wurde mehrfach unterbrochen und jeweils 0,5 mL als Probe zur HPLC-Umsatzkontrolle entnommen. Danach wurde die Bestrahlung nach erneutem Spülen mit Argon (5 min) fortgesetzt. Nachdem kein weiterer Umsatz gemäß HPLC-Chromatogramm feststellbar war, wurde die Bestrahlung beendet. Der Peroxidtest war negativ. Ca. 50 mL des Ansatzes wurden abgetrennt und das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt (40°C, sukzess. bis 130 mbar, dann 3 min 130 mbar). Es wurde ein gelblich-öliger Rückstand erhalten.

Präparative Chromatographie: Um ein vollständiges Lösen zu gewährleisten, wurde der Rückstand zunächst in 5 mL MeOH gelöst. Anschließend wurde eine Mischung aus 8,8 mL MeOH und 6,2 mL H<sub>2</sub>O langsam unter starkem Rühren zugegeben, so dass ca. 20 mL einer homogenen Lösung des Rückstands in 69% MeOH : 31% H<sub>2</sub>O (v/v) erhalten wurde. In vier Trennläufen wurden insgesamt 17 mL der Lösung der präparativen Chromatographie unterworfen, und dabei jeweils zwischen 2-5 mL injiziert. Methodenparameter (Laufmittelmischungen sind als v/v angegeben): Hibar-RP-Säule, Detektion bei 200 nm, Volumenstrom 15 mL min<sup>-1</sup>, 5 min anfahren (69% MeOH : 31% H<sub>2</sub>O), 60 min isokratisch (69% MeOH : 31% H<sub>2</sub>O). Zur Reinigung wurde die Säule zwischen den Trennläufen auf 100% MeOH umgespült, und danach erneut hinsichtlich der Methodenparameter equilibriert. Die Fraktionen wurden jeweils in Bechergläsern aufgefangen, und das Lösemittel wurde durch offenes Stehenlassen im Abzug abgetrennt. Anschließend wurden die sich jeweils entsprechenden Fraktionen sukzessive in DCCl<sub>3</sub> und CD<sub>3</sub>OD gelöst und vereinigt. Es wurden vier Fraktionen erhalten, deren Kleinstmengen nach Verdampfen der deuterierten Lösemittel gravimetrisch schwer bestimmbar waren bzw. abgeschätzt wurden: Ep3 (max. 1 mg), Ep4 (max. 1 mg), Ep5 (ca. 1 mg) und Ep6 (ca. 1 mg). Zur spektroskopischen Untersuchung wurden erneut Kleinstvolumina DCCl<sub>3</sub> hinzugegeben. Die Edukt-Fraktionen Ep5 und Ep6 werden im Zusammenhang mit der Edukt-Charakterisierung thematisiert (vgl. S.228). Im Folgenden ist nur die gemäß NMR identifizierte Hauptkomponente von Fraktion Ep3 gezeigt. Massenspektrometrische Daten aller vier Fraktionen sind im Ergebnisteil kurz genannt (vgl. S.104).

8.4.4.1 (*E*)-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on (Fraktion Ep3)Abbildung 111: (*E*)-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on (Fraktion Ep3)

Die Fraktion Ep3 wurde als (*E*)-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on identifiziert. Nicht gezeigt sind die Massen-, DEPT-, HSQC-, HMBC- und NOESY-Spektren. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit.

Massenspektren: MS (APCI+): 249,12794 theoret. für  $C_{18}H_{17}O^+$  ( $M+H-H_2O^+$ ), 249,13 gefunden in Fraktion Ep3 und schwach in Fraktion Ep4.

NMR-Daten für (*E*)-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on, Fraktion Ep3 ( $CDCl_3$ )

Eintrag	$\delta$ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipl. Struktur		Konnektivitäts-Korrelationen
	$^1H$	$^{13}C$ (aus HSQC)			Typ	Kopplung (aus COSY)	
1	7,89	128,41	2 (überl.)	CH (Ar-CO, ortho)	d (überl.)	7,43	127,89 (unsicher); 132,98; 199,41 (schwach)
2	7,54	132,81	1 (überl.)	CH (Ar-CO, para)	t (überl.)	7,43	128,07
3	7,43	128,83	2 (überl.)	CH (Ar-CO, meta)	m (überl.)	7,89; 7,54	128,50; 136,83
4	7,36	128,73	2 (überl.)	CH (zweiter Ph-meta)	m (überl.)	7,23	128,36; 138,18
5	7,29	128,05	1 (überl.)	CH (zweiter Ph-para)	m (überl.)	nicht erkennbar	128,42
6	7,23	128,97	2 (überl.)	CH (zweiter Ph-ortho)	m (überl.)	7,36	127,60
7	5,81	127,25	1	C-H (Alken)	t	4,33 schw.; 2,46	23,23; 67,84; 138,23
8	4,33	67,97	2	CH <sub>2</sub>	s	5,81 schw.; 2,46 schw.	126,85; 138,15; 141,60
9	3,01	38,09	2	CH <sub>2</sub>	t	2,46	23,15; 126,72; 199,17
10	2,46	23,63	2	CH <sub>2</sub>	q	5,82; 4,33 schw.; 3,01	38,58; 126,92; 141,43

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 136,83; 138,15; 141,60; 199,17

Eintrag	Angabe des Mittelwerts der Integrale
1	Eintrag 9(-4,1)
6	Einträge 8(-0,6), 10(-1,3)
7	Einträge 8(-2,4), 9(-1,6), 10(-1,6)
8	Einträge 6(-0,6), 7(-2,4)
9	Einträge 1(-4,1), 7(-1,6), 10(-3,3)
10	Einträge 6(-1,3), 7(-1,6), 9(-3,3)

Keine Korrelation zw. 6 und 7  
Keine Korrelation zw. 8 und 10

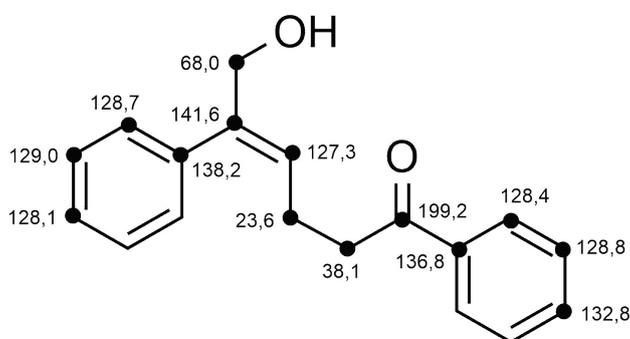
Tabelle 30: NMR-Daten von (*E*)-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on (Fraktion Ep3).

Abbildung 112: Zuordnung der  $^{13}C$ -Verschiebungen zu (*E*)-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on (Fraktion Ep3). Die Verbindung ist in der SciFinder-Datenbank bisher nicht beschrieben<sup>[28]</sup>. Der Vergleich mit der CSEARCH-Datenbank<sup>[29]</sup> lieferte eine relativ gute Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen. Die Phenyl-C-H-Atome wurden via  $^1H$ -, COSY- und HSQC-Spektren zugeordnet (Restunsicherheiten).

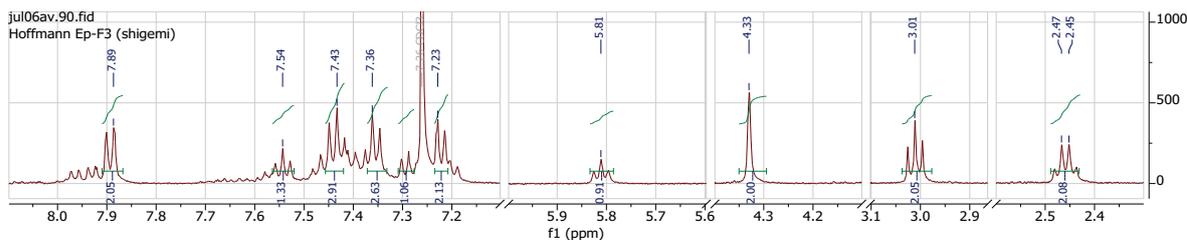


Abbildung 113:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (*E*)-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on. Bereiche, die Signale von Verunreinigungen aufweisen, wurden größtenteils herausgeschnitten.

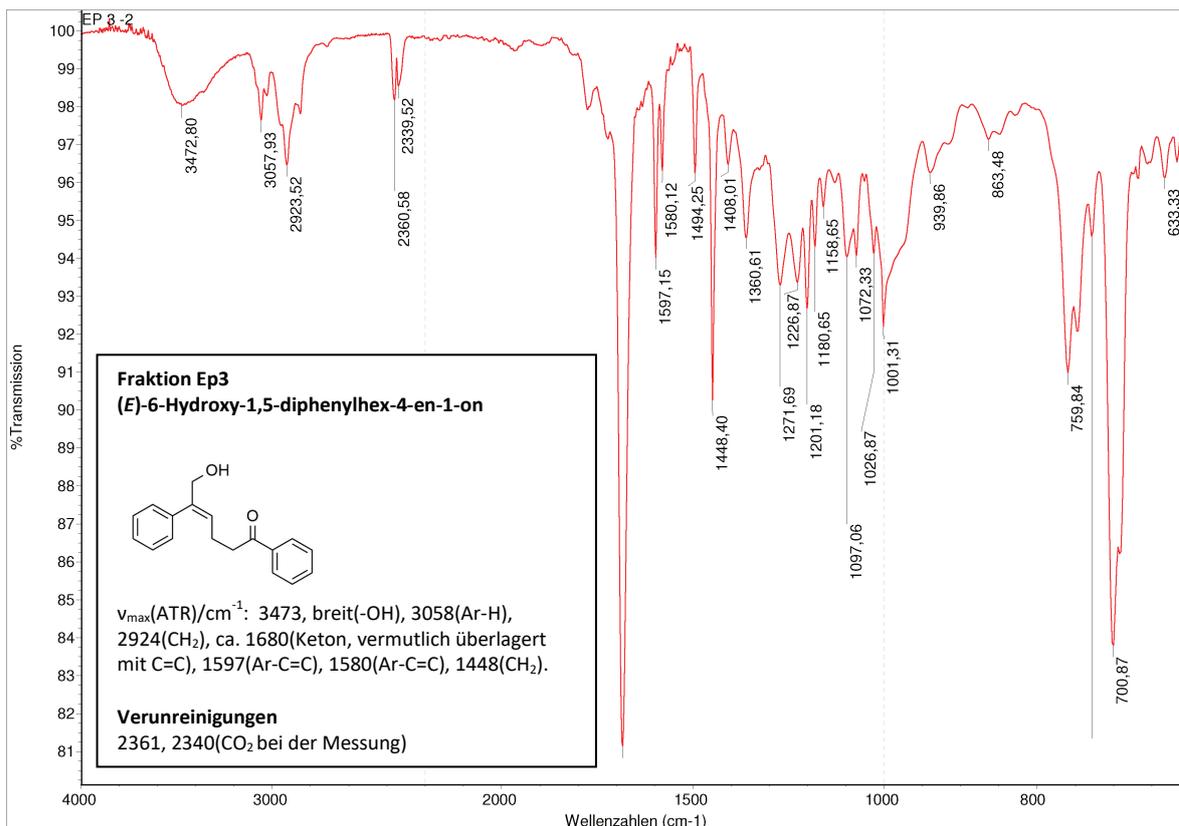
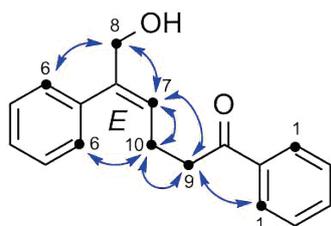
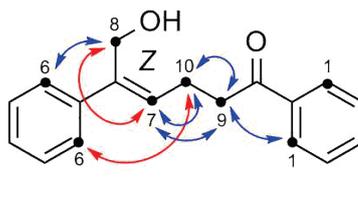


Abbildung 114: IR-Spektrum der Fraktion Ep3.

Das Vorliegen der OH-Gruppe ist gesichert aufgrund der gefundenen Molekülmasse, der chemischen Verschiebung des C-OH (68 ppm) und der IR-Bande bei  $3473\text{ cm}^{-1}$ .



Außerdem:  
Keine Korrelation zw. 6 und 7  
Keine Korrelation zw. 8 und 10



Außerdem:  
Keine Korrelation zw. 6 und 7  
Keine Korrelation zw. 8 und 10

#### Legende:

blau = bzgl. des betrachteten Falls plausible experimentell gefundene Aspekte (Korrelationen oder keine Korrelationen)

rot = bzgl. des betrachteten Falls nicht plausible experimentell gefundene Aspekte (Korrelationen oder keine Korrelationen)

Abbildung 115: Identifizierung der Stereokonfiguration durch NOE-Korrelationen.

Die (*E*)-Stereokonfiguration der C-C-Doppelbindung konnte durch die gezeigten und in Tabelle 30 genannten NOESY-Korrelationen bestimmt werden. Das zum Vorliegen eines etwaigen (*Z*)-Isomers passende Korrelationsmuster wurde nicht gefunden.

## 8.5 Präparative thermische Synthesen

### 8.5.1 Darstellung von 3,4-Dibenzoylhexan und 1,2-Dibenzoylbutan

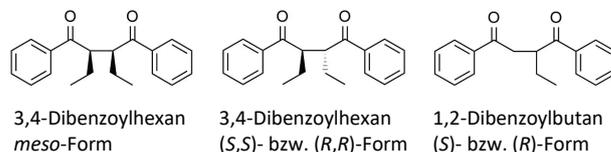


Abbildung 116: 3,4-Dibenzoylhexan (zueinander diastereomere Formen) und 1,2-Dibenzoylbutan

In Variation literaturbekannter Experimentalprotokolle<sup>[305–307]</sup> wurden die im Folgenden zusammenfassend geschilderten Arbeitsprotokolle unter Angabe der folgenden Zuordnung durchgeführt:

A: Darstellung von 3,4-Dibenzoylhexan (A05-06-18)

B: Darstellung von 1,2-Dibenzoylbutan (A22-06-18)

#### Reaktion und nass-chemische Auftrennung A:

PbO<sub>2</sub> (pulverförmig, 16,5 g, 69 mmol) wurden zusammen mit Butyrophenon (20 mL, 19,8 g, 134 mmol) in 60 mL Benzol in einem 100 mL-Erlenmeyerkolben durch Rühren mit einem dreieckigen Magnetrührer aufgeschlämmt und unter Rückfluss gerührt (20 h). 50 mL des Überstandes wurden in mehrere Kristallisierschalen überführt zum Verdampfen des Lösemittels und nicht umgesetzter Butyrophenon-Reste durch offenes Stehenlassen im Abzug (10 Tage). Die erhaltenen Rückstände weisen teilweise kristallines Aussehen auf (Präzipitat) und wurden mit wenig ACN gewaschen (2x 0,5 mL). Teilweise in ACN nicht-lösliche gräuliche Rückstände wurden mit wenig Benzol gelöst. Die kristallinen Präzipitate wurden vereinigt und in DCCl<sub>3</sub> umkristallisiert, so dass die Fraktion F (Kristallisierschale) erhalten wurde (ca. 40 mg). Die beim Waschen erhaltenen Überstände wurden vereinigt, und die Lösemittel durch offenes Stehenlassen im Abzug in einer Kristallisierschale abgetrennt. Es wurde ein gelblicher Rückstand erhalten. Beim Wiederlösen des gelblichen Rückstands mittels ACN verblieb ein weißlicher Bodensatz im Gefäß. Der gelbliche Überstand ergab nach erneutem Verdampfen des Lösemittels einen gelblich-honigartigen Rückstand. Der weißliche Bodensatz und der gelblich-honigartige Rückstand lieferten verschiedene Fraktionen in DC- und in analytischen HPLC-Trennläufen. Flash-Trennversuche des gelblich-honigartigen Rückstands scheiterten (Verbrauch von 2 von 15 mL Lösung). Da der Rückstand dazu in 96% Cy : 4% EE (v/v) gelöst worden war, wurde das Lösemittelgemisch unter reduziertem Druck abgetrennt (40°C, sukz. bis kurz 120 mbar). Der Kolben wurde über Nacht im Abzug offen stehen gelassen.

Präparative Chromatographie A: Zur präparativen Chromatographie wurde der gelblich-honigartige Rückstand in 50 mL MeOH gelöst. Danach wurden 10 mL H<sub>2</sub>O unter starkem Rühren langsam hinzugegeben, ohne dass eine dauerhafte Trübung auftrat. Es wurden insgesamt 60 mL einer 83% MeOH : 17% H<sub>2</sub>O (v/v)-Lösung erhalten, von denen dreimal 5 mL injiziert wurden. Methodenparameter: Hibar-RP-Säule, Detektion bei 200 nm, Volumenstrom 15 mL min<sup>-1</sup>, 5 min anfahren und 40 min isokratische Chromatographie (83% MeOH : 17% H<sub>2</sub>O v/v). Es wurden mehrere Fraktionen

händig aufgefangen, und die sich Entsprechenden jeweils vereinigt. Die gemäß Detektorsignal als Hauptfraktion zu bezeichnende Fraktion F8 wurde gemäß analytischer HPLC rein erhalten (ca. 20 mg) und das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt (60°C, sukz. bis kurz 55 mbar).

#### Reaktion und nass-chemische Auftrennung B:

PbO<sub>2</sub> (pulverförmig, 16,5 g, 69 mmol) wurde zusammen mit Butyrophenon (10 mL, 9,9 g, 67 mmol) und Acetophenon (7,8 mL, 8 g, 67 mmol) in 50 mL Benzol in einem 100 mL-Erlenmeyerkolben durch Rühren mit einem dreieckigen Magnetprüher aufgeschlämmt und unter Rückfluss gerührt (20 h). 50 mL des Überstandes wurden in eine Kristallisierschale überführt zum Verdampfen des Lösemittels, und nicht umgesetzte Butyrophenon-Reste durch offenes Stehenlassen im Abzug (8 Tage) entfernt. Zwischendurch wurde der noch nach Butyrophenon riechende Rückstand in EE gelöst, in eine flachere Kristallisierschale gegeben und das Verdampfen mit Hilfe eines Ventilators forciert. Nachdem kein Butyrophenon-Geruch mehr wahrnehmbar war, wurde der gelbliche Teil des Rückstands in 5,5 mL MeOH gelöst. Der verbleibende weißliche Rückstand wurde sukz. in 3x 10 mL MeOH gelöst und das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt (60°C, sukz. bis 55 mbar).

Präparative Chromatographie B: Durch Zugabe unter starkem Rühren von zunächst 100 mL MeOH und anschließend von 20 mL H<sub>2</sub>O konnte die gelbliche Lösung ohne Trübungsbildung in insgesamt 120 mL einer 83% MeOH : 17% H<sub>2</sub>O (v/v)-Lösung erhalten werden. Davon wurden 3x 5 mL zur Chromatographie injiziert. Methodenparameter: Hibar-RP-Säule, Detektion bei 200 nm, Volumenstrom 15 mL min<sup>-1</sup>, 5 min anfahren und 40 min isokratische Chromatographie (83% MeOH : 17% H<sub>2</sub>O v/v). In allen drei Trennläufen wurden jeweils vier Fraktionen erhalten, die ihrer Entsprechung gemäß vereinigt wurden: F4 (11 min, 1,2-Dibenzoylhexan), F6 (ca. 13,5 min, 1,2-Dibenzoylbutan), F7 (17 min, erst-eluierendes Stereoisomerenpaar 3,4-Dibenzoylhexan) und F8 (20 min, zweit-eluierendes Stereoisomerenpaar 3,4-Dibenzoylhexan). Nach Entfernen des Lösemittels unter reduziertem Druck (60°C, kurz bis 58 mbar) wurden folgende Fraktionen erhalten: F4 (2 mg, weißlich), F6 (10,6 mg, farblos), F7 (5,3 mg, weißlich) und F8 (6,6 mg, farblos).

#### Erhaltene, im Folgenden betrachtete Fraktionen:

- A: F8 (erst-eluierendes Stereoisomerenpaar, (*S,S*)- bzw. (*R,R*)-3,4-Dibenzoylhexan, ca. 20 mg)
- A: F(Kristallisierschale) (zweit-el. Stereoisomerenpaar, *meso*-3,4-Dibenzoylhexan, ca. 40 mg)
- B: F6 ((*S*)- bzw. (*R*)-1,2-Dibenzoylbutan-Stereoisomerenpaar, 10,6 mg).

Die erhaltenen Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert und mit literaturbekannten spektroskopischen Daten verglichen. Die stereoisomeren Formen der 3,4-Dibenzoylhexane wurden anhand der <sup>13</sup>C-NMR-Signale<sup>[306]</sup>, und 1,2-Dibenzoylbutan anhand von NMR- und IR-Daten<sup>[308]</sup> zugeordnet. Nicht gezeigt sind die MS-, DEPT-, HSQC-, HMBC- und einige IR-Spektren. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit.

Massenspektren:

3,4-Dibenzoylhexan (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>): Erst-eluierende Fraktion, (*S,S*)- bzw. (*R,R*)-Form.

(„Reihe L“) MS (APCI+): 295,16980 theoret. für C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (M+H<sup>+</sup>), 295,17 gefunden.

3,4-Dibenzoylhexan (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>): Zweit-eluierende Fraktion, *meso*-Form.

(„Reihe J“) MS (APCI+): 295,16980 theoret. für C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (M+H<sup>+</sup>), 295,16 gefunden.

1,2-Dibenzoylbutan (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>): (*S*)- bzw. (*R*)-Form.

(„Reihe N“) MS (APCI+): 267,13850 theoret. für C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (M+H<sup>+</sup>), 267,14 gefunden.

**NMR-Daten für (*S,S*)- bzw. (*R,R*)-3,4-Dibenzoylhexan, erst-eluierende Fraktion, (CDCl<sub>3</sub>)**

Eintrag	δ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen HMBC [ppm]
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C (aus HSQC)			Typ	Kopplung (aus COSY)	
1	8,06	128,54	4	CH (Ar, ortho)	dd	7,50	128,41; 133,27; 204,29
2	7,59	133,29	2	CH (Ar, para)	t	7,50	128,44; 138,48 (schw.)
3	7,50	128,89	4	CH (Ar, meta)	t	8,06; 7,59	128,82; 138,59; 204,30 (schw.)
4	4,02	49,17	2	CH	m	1,70	11,76; 25,32; 48,08
5	1,70	25,34	2	CH <sub>2</sub>	m	4,00; 1,70; 1,48	11,76; 25,42; 49,03
6	1,48	25,31	2	CH <sub>2</sub>	m	4,00 (schw.); 1,70; 0,69	11,76; 25,52 (schw.); 48,99
7	0,69	11,75	6	CH <sub>3</sub>	t	1,70; 1,48	25,44; 49,11

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 138,59; 204,26

CH<sub>2</sub>-Paare: 5,6

**NMR-Daten für *meso*-3,4-Dibenzoylhexan, zweit-eluierende Fraktion, (CDCl<sub>3</sub>)**

Eintrag	δ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen HMBC [ppm]
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C (aus HSQC)			Typ	Kopplung (aus COSY)	
1	7,96	128,42	4	CH (Ar, ortho)	m	7,44	128,43; 132,75; 204,26
2	7,53	132,50	2	CH (Ar, para)	tt	7,44	128,39; 137,53 (schw.)
3	7,44	128,54	4	CH (Ar, meta)	m	7,96; 7,53	128,47; 137,64; 204,43 (schw.)
4	4,07	46,75	2	CH	m	1,82	10,36; 22,17; 46,84; 204,26
5	1,82	22,26	4	CH <sub>2</sub>	m	4,07; 1,82	10,41; 22,17; 46,86; 204,21
6	0,83	10,22	6	CH <sub>3</sub>	t	1,82	22,15; 46,79

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 137,64; 204,30

**NMR-Daten für (*S*)- bzw. (*R*)-1,2-Dibenzoylbutan, (CDCl<sub>3</sub>)**

Eintrag	δ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen HMBC [ppm]
	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C (aus HSQC)			Typ	Kopplung (aus COSY)	
1	8,06	128,51	2	CH (Ar, ortho)	d	7,49	128,53; 132,86; 203,31
2	7,98	128,15	2	CH (Ar, ortho)	d	7,46	128,10; 133,13; 198,74
3	7,54	132,85	2	CH (Ar, para)	m	7,45 vermutl.	128,50; 137,05
4	7,47	128,62	4	CH (Ar, meta)	m (überl.)	7,54 vermutl.	128,60; 137,04; 198,76; 203,47
5	4,10	42,67	1	CH	m	3,76; 3,18; 1,82; 1,64	11,62; 25,53; 40,17; 198,53; 203,19
6	3,73	40,01	1	CH <sub>2</sub>	dd	4,10; 3,16	25,43; 42,72; 198,56; 203,17
7	3,16	40,01	1	CH <sub>2</sub>	dd	4,10; 3,73	25,46; 42,75; 198,65; 203,34
8	1,83	25,38	1	CH <sub>2</sub>	m	4,10; 1,64; 0,95	11,77; 40,12; 42,71; 203,45
9	1,63	25,15	1	CH <sub>2</sub>	m	4,10; 1,82; 0,95	11,72; 40,28; 42,74; 203,48
10	0,95	11,37	3	CH <sub>3</sub>	t	1,82; 1,63	25,50; 42,46

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 136,75; 137,04; 198,65; 203,34

CH<sub>2</sub>-Paare: 6,7; 8,9

Tabelle 31: NMR-Daten von 3,4-Dibenzoylhexan (erst- und zweit-eluierende Fraktion) und von 1,2-Dibenzoylbutan.

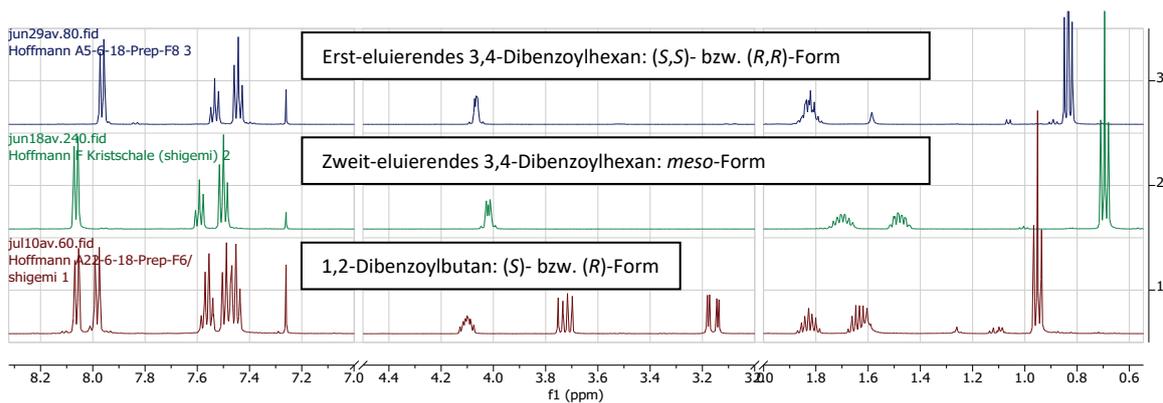
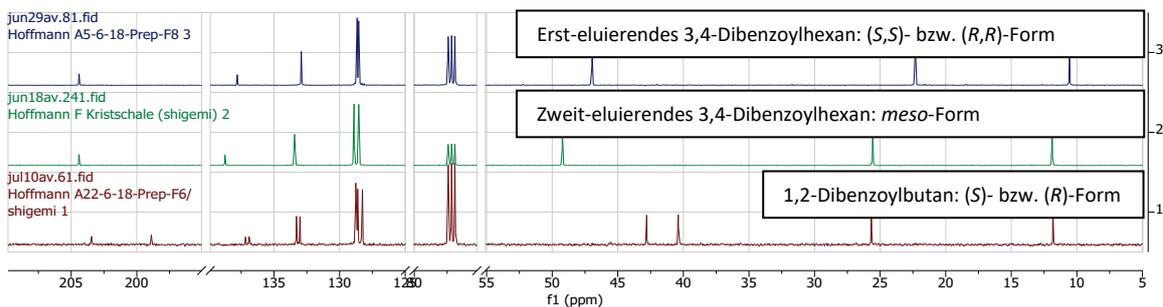
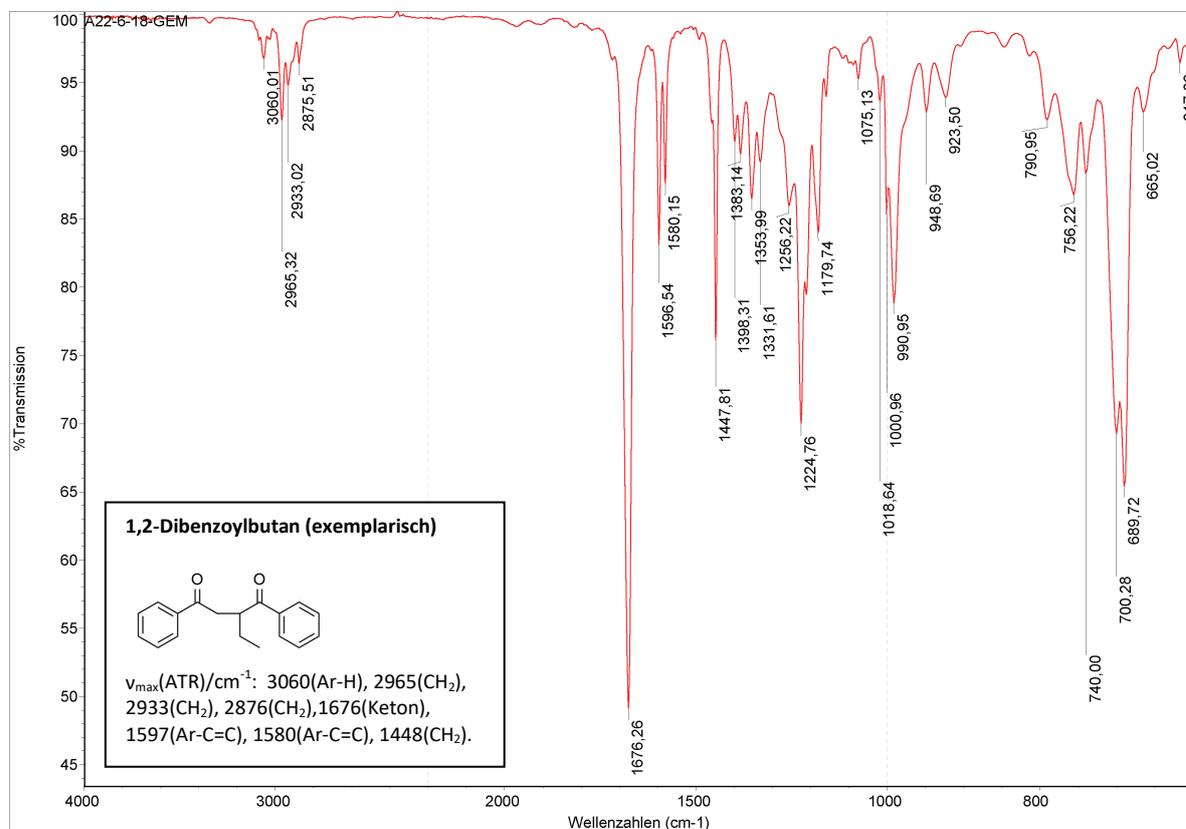
Abbildung 117: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 3,4-Dibenzoylhexan (erst- und zweit-eluierende Fraktion) und 1,2-Dibenzoylbutan.Abbildung 118: Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 3,4-Dibenzoylhexan (erst- und zweit-eluierende Fraktion) und 1,2-Dibenzoylbutan.

Abbildung 119: IR-Spektrum von 1,2-Dibenzoylbutan.

### 8.5.2 Darstellung von 2-(<sup>13</sup>C)-Acetophenon, 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Acetophenon und 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Propiophenon

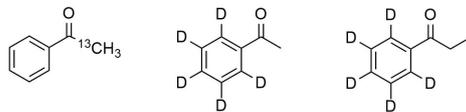


Abbildung 120: 2-(<sup>13</sup>C)-Acetophenon, 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Acetophenon und 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Propiophenon

Im Folgenden sind die Arbeitsprotokolle zusammenfassend geschildert unter Angabe der folgenden Zuordnung:

A: 2-(<sup>13</sup>C)-Acetophenon: Carbonsäurechlorid = 2-(<sup>13</sup>C)-Essigsäurechlorid

B: 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Acetophenon: Carbonsäurechlorid = Essigsäurechlorid; Benzol = D<sub>6</sub>-Benzol

C: 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Propiophenon: Carbonsäurechlorid = Propionsäurechlorid; Benzol = D<sub>6</sub>-Benzol

Reaktion (A: A07-05-18; B: A06-06-18; C: A09-07-18): In Variation einer literaturbekanntes Experimentalvorschrift<sup>[279]</sup> wurden die folgenden Arbeitsschritte im Mikromaßstab in verschlossenen Glasgeräten durchgeführt. Dazu wurde in mit Stopfen oder Septen verschlossenen Gefäßen gearbeitet, die mit Spritzenkanülen durchstoßen und mit Spritzen als Kolbenprober verschlossen waren. Es wurden 1,2 Äquivalente wasserfreies und pulverförmiges AlCl<sub>3</sub> (A: 922 mg, 6,9 mmol; B und C: 7,93 g, 0,06 mol) eingewogen und mit 1,2-Dichlorethan (A: 2,3 mL; B und C: 20 mL) unter Rühren versetzt. Unter Kühlen auf Eis wurden 1,05 Äquivalente Carbonsäurechlorid (A: 450 µL, 6 mmol; B: 3,65 mL 0,0525 mmol; C: 4,59 mL, 0,0525 mmol) langsam (A, B und C: 5 min) mit einer Spritze zugetropft. Das Reaktionsvolumen wird mit fortschreitender Zugabe klarer. Unter Kühlung auf Eis wurde anschließend 1 Äquivalent Benzol (A: 500 µL, 5,7 mmol; B und C: 4,43 mL, 0,05 mol) langsam hinzugegeben (A: 5 min; B: 20 min; C: 30 min). Der Ansatz verfärbte sich dabei dunkelgelb-bräunlich. Bei vorsichtiger Wegnahme des Eisbads verlief die Reaktion heftiger (Schäumen, weißlicher Rauch), so dass ein teilweiser Kontakt mit dem Eisbad gewählt bzw. bei Raumtemperatur nachgerührt wurde (A: 80 min; B: 90 min; C: 150 min). Nachdem keinerlei Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte, wurde der Ansatz über Nacht ohne weiteres Rühren verschlossen stehen gelassen.

Aufarbeitung: Der bräunliche Ansatz wurde auf Eis gegossen (A: 1 Bröckchen in einem 10 mL Gläschen; B und C: ca. 50 mL) und dabei auch von außen zusätzlich mit Eis gekühlt. Man beobachtet weißliche Rauchentwicklung, Erwärmung und Präzipitatbildung. Der Niederschlag wurde mit konzentrierter Salzsäure gelöst (A: 12 Tropfen; B und C: nicht zugegeben), bzw. verbleibende Feststoffe abfiltriert und der Filter mit 1,2-Dichlorethan gewaschen. Anschließend wurde die wässrige Phase extrahiert und die Phasen gewaschen:

A: Zunächst wurden 3 mL 1,2-Dichlorethan und 3 mL H<sub>2</sub>O zugegeben, und anschließend jeweils 2 mL 1,2-Dichlorethan. Die vereinigten organischen Phasen wurde mit 2 mL H<sub>2</sub>O, danach mit 2 mL NaOH (0,5 M) und schließlich 2x mit jeweils 2 mL H<sub>2</sub>O gewaschen (pH-Kontrolle ca. 4-5).

B: Die wässrige Phase wurde zweimal mit jew. ca. 25 mL 1,2-Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 2 x mit jew. 30 mL H<sub>2</sub>O, 1x mit 30 mL NaOH (2%) und 1x mit 30 mL H<sub>2</sub>O gewaschen.

C: Die wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils ca. 50 mL 1,2-Dichlorethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit ca. 50 mL H<sub>2</sub>O gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden 1x mit ca. 50 mL NaOH (2%) und 1x mit ca. 50 mL H<sub>2</sub>O gewaschen.

Das organische Lösemittel wurde unter reduziertem Druck abgetrennt (A: 60°C, 65 mbar ganz kurz; B und C: 40°C, 120 mbar kurz). Etwaige, beim Stehenlassen auftretenden Präzipitate wurden abgetrennt und verworfen.

Im Fall A wurden ca. 300 µL isotopenmarkiertes Acetophenon mit charakteristischem Geruch erhalten. Die Retentionszeit im analytischen Trennsystem des Butyrophenon-Systems stimmt mit jener von käuflich erworbenen Acetophenon überein.

Aufreinigung (B und C): B: Das Rohprodukt wurde unter Rühren (30 min) über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Nach Filtration wurde das organische Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt (40°C, 120 mbar kurz). Man erhält ca. 10 mL isotopenmarkiertes 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Acetophenon. Zur Chromatographie wurde 12 mL Laufmittel hinzugegeben (Cy 80% : EE 20% v/v) und 2x jeweils 5-6 mL injiziert (zwei isokratische NP-Chromatographieläufe): Instationäre Phase Cy 80% : EE 20% (v/v); stationäre Phase HP SI 24 g; Volumenstrom 10 mL min<sup>-1</sup>; Detektion bei 254 nm. Die Fraktion mit dem stärksten Detektorsignal bei RT = ca. 5,5 - 6 min (Fraktion F2b) enthielt das Hauptprodukt. Nach Vereinigung beider Fraktionen wurden die organischen Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt (40°C, 120 mbar) und ca. 3,5 mL Produkt erhalten. Die gesamte zwar dargestellte aber nicht durch Chromatographie isolierte Menge ergibt hochgerechnet ca. 6 mL Produkt, was unrealistisch viel ist bzw. über 100% liegen würde (0,052 mol erhalten bei 0,05 mol Edukteinsatz). Vermutlich wurden Lösemittelreste nicht vollständig abgetrennt. Die Retentionszeit im analytischen Trennsystem des Butyrophenon-Systems stimmt mit jener von käuflich erworbenem Acetophenon überein.

C: Zur isokratischen NP-Chromatographie wurden 27 mL Laufmittel hinzugegeben (Cy 88% : EE 12% v/v) und von der das Produkt enthaltenden Mischung 5 mL injiziert (isokratischer NP-Chromatographielauf): Instationäre Phase Cy 90% EE 10% (v/v); stationäre Phase HP SI 24 g; Volumenstrom 10 mL min<sup>-1</sup>; Detektion bei 254 nm. Die Fraktion mit dem stärksten Detektorsignal bei RT = ca. 6,5 min (Fraktion F2a, getrennt von der nachfolgenden „Schulter“ F2b aufgefangen) enthielt das Hauptprodukt. Nach Entfernen der organischen Lösemittel unter reduziertem Druck (40°C, 120 mbar) wurden ca. 600 µL Produkt erhalten. Die gesamte zwar dargestellte aber nicht durch Chromatographie isolierte Menge ergibt hochgerechnet ca. 3,12 mL Produkt. Die Retentionszeit im analytischen Trennsystem des Butyrophenon-Systems stimmt mit jener von käuflich erworbenem Propiophenon überein.

2-(<sup>13</sup>C)-Acetophenon<sup>[309]</sup>, 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Acetophenon<sup>[310]</sup> und 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Propiophenon<sup>[311,312]</sup> sind anhand jeweils mehrerer Veröffentlichungen literaturbekannt bzw. in der SciFinder-Datenbank<sup>[28]</sup> beschrieben, eine u.a. dem Literaturvergleich (*vide infra*) dienende Auswahl an Referenzen ist exemplarisch angegeben.

Spektroskopische Charakterisierung: Die erhaltenen Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert. Eine Auswahl an Daten ist nachfolgend gezeigt. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit. Der Literaturvergleich zeigt übereinstimmende IR-Spektren der deuterierten Verbindungen <sup>[310,311]</sup> (nicht gezeigt in den Abbildungen 122 und 123).

Massenspektren:

2-(<sup>13</sup>C)-Acetophenon (C<sub>7</sub><sup>13</sup>CH<sub>8</sub>O):

MS (APCI+): 122,06869 theoret. für C<sub>7</sub><sup>13</sup>CH<sub>9</sub>O+ (M+H+),  
122,07 (schwaches Signal) gefunden. (Reihe G-F2)

MS (EI): 121,06869 theoret. für C<sub>7</sub><sup>13</sup>CH<sub>8</sub>O+ (M+).

Gefunden: 121 (M+), 105, 77, 51, 44. (Messung 79872)

Datenbank (nicht-markiertes Acetophenon) (NIST <sup>[294]</sup>, SDBS <sup>[313]</sup>): 120 (M+), 105, 77, 51, 43.

1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Acetophenon (C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>D<sub>5</sub>O):

MS (APCI+): 126,09672 theoret. für C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>D<sub>5</sub>O+ (M+H+), 126,10 gefunden.  
(Reihe H-F1, und Messung 79938 vom 18-06-18 (von der DC)).

1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Propiophenon (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>D<sub>5</sub>O):

MS (EI): 139,10454 theoret. für C<sub>8</sub>D<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O+ (M+).

Gefunden: 139,1 (M+), 110 (D<sub>5</sub>-Ph-CO), 82 (D<sub>5</sub>-Ph), 54 (D<sub>3</sub>-Cyclobutadienyl-Kation).

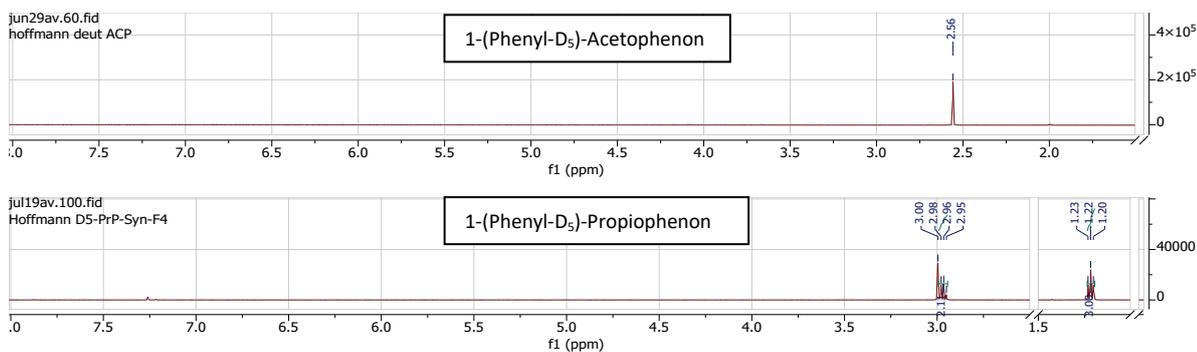
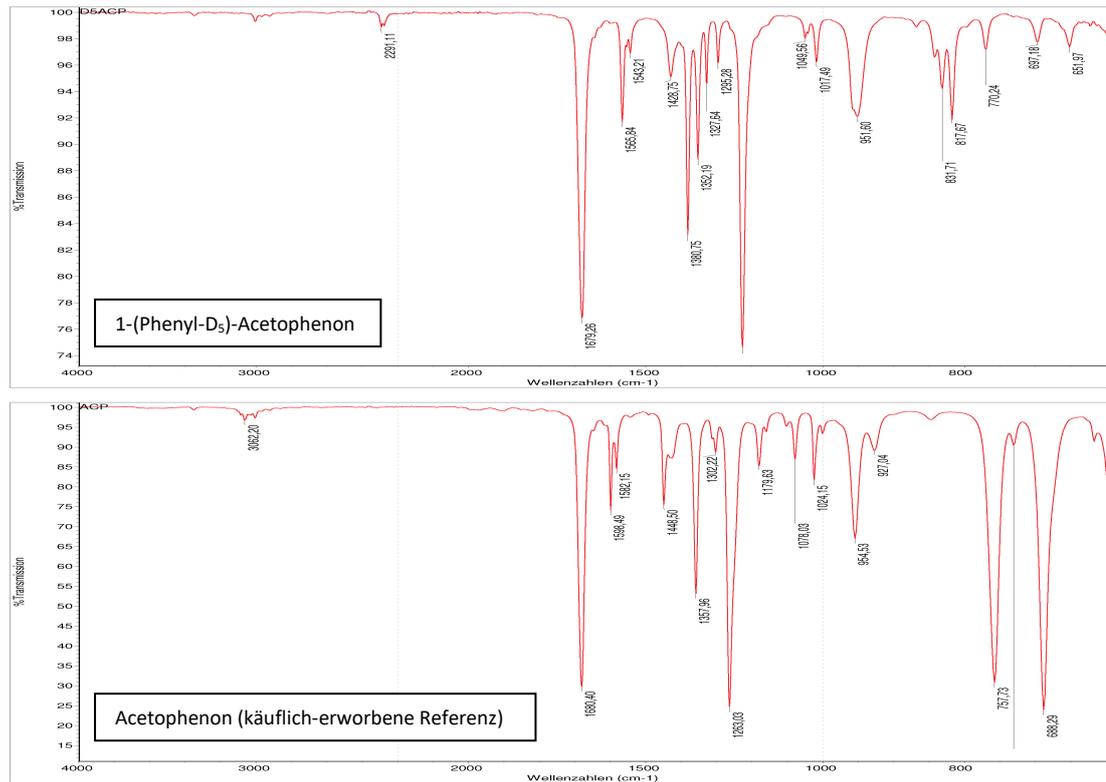
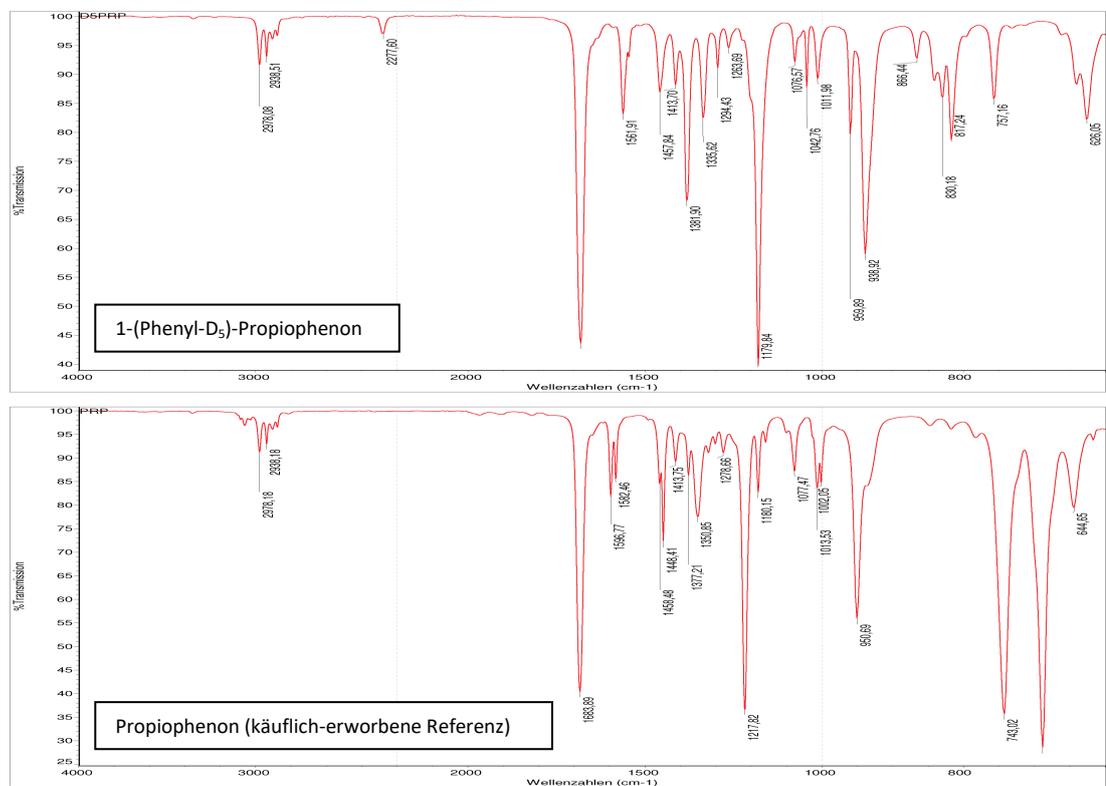


Abbildung 121: <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Acetophenon und 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Propiophenon.

Abbildung 122: IR-Spektrenvergleich von 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Acetophenon und Acetophenon (käuflich-erworbene Referenz).Abbildung 123: IR-Spektrenvergleich von 1-(Phenyl-D<sub>5</sub>)-Propiophenon und Propiophenon (käuflich-erworbene Referenz).

### 8.5.3 Darstellung von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon

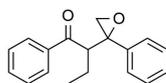


Abbildung 124: 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon

Reaktion (A26-03-18): In einer mittels eines Heißluftföhns unter Argon-Gegenstrom ausgeheizten Apparatur wurden 75 mL wasserfreies THF auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt (EtOH-Trockeneis-Bad). Unter Sauerstoffausschluss durch Argon-Atmosphäre (Blasenzähler) und Rühren wurden 5,5 mL einer Lithiumdiisopropylamid-Lösung (1 M, 5,5 mmol in THF/Hexan) vorgelegt, und eine Mischung aus Butyrophenon (748  $\mu\text{L}$ , 5 mmol) und 9 mL THF (wasserfrei) während 5 min langsam hinzuge tropft, wobei kein Temperaturanstieg beobachtet wurde. Anschließend wurde 10 min gewartet. Danach wurde eine Lösung von 2-Chlor-Acetophenon (789 mg, 5 mmol) in 9 mL THF (wasserfrei) langsam während 7 min zugegeben, wobei kein Temperaturanstieg beobachtet wurde. Während 15 min wurde der Reaktionsansatz auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt durch Wegnahme des Trockeneisbads und darauffolgender Nutzung eines Eisbads. Nach 80 min Rühren bei  $0^{\circ}\text{C}$  wurden 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  vorsichtig zum Beenden der Reaktion bei  $0^{\circ}\text{C}$  hinzugegeben.

Aufarbeitung: Die organische Phase wurde 3x mit jeweils ca. 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Anschließend wurde das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt ( $20^{\circ}\text{C}$ , 120 mbar) und der Rückstand bis zur Weiterverwendung eingefroren ( $-20^{\circ}\text{C}$ ).

Isolation durch Flash-Chromatographie: Der erhaltene Rückstand wurde in 20 mL Laufmittel (Cy 80% : EE 20% v/v) gelöst, so dass sich ca. 22 mL Lösungsvolumen ergaben. Insgesamt ca. 5 mL der Lösung wurden der Chromatographie in fünf isokratischen NP-Trennläufen unterworfen: Instationäre Phase Cy 80% : EE 20% (v/v); stationäre Phase HP Si 24 g; Volumenstrom  $5 \text{ mL min}^{-1}$ ; Detektion bei 254 nm und mittels ELSD. Die zwischen ca. 9-10 min eluierende Fraktion (Fraktion F3b-F<sub>THF</sub>) lieferte ein deutliches ELSD-Signal und wurde deshalb weiterverfolgt. Sie überlappte mit einer zwischen 8-9 min eluierenden Fraktion, die kein entsprechendes ELSD-Signal aufwies und durch Retentionszeiten-Vergleich Butyrophenon-Eduktresten zugeordnet werden konnte. Das Lösemittel aller Fraktionen und Butyrophenon-Reste wurden durch offenes Stehenlassen im Abzug während mehrerer Tage abgetrennt, und die sich jew. entsprechenden 5 Fraktionen in wenig  $\text{DCCl}_3$  gelöst und vereinigt. Nach Verdampfen des Lösemittels wurden ca. 12 mg Produkt erhalten. Hochgerechnet unter Einbezug des nicht durch Chromatographie isolierten Anteils entspricht dies ca. 53 mg (0,2 mmol) Produktbildung.

Spektroskopische Charakterisierung: Die Fraktion A26-3-18-Flash3b-F<sub>THF</sub> wurde als Gemisch beider Enantiomerenpaare von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon ( $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ) identifiziert. In dem nachfolgenden Experiment zur Bestrahlung des Gemischs wurden zwei nicht-umgesetzte Edukt-Fractionen isoliert (vgl. S.104), die jeweils nur ein Enantiomerenpaar enthalten und hier zur Strukturaufklärung herangezogen wurden: Die früher-eluierende Fraktion Ep5 und die später-eluierende Fraktion Ep6. Die Spektren wurden teilweise nachbearbeitet zur besseren Übersichtlichkeit. Nicht gezeigt sind die DEPT-, COSY-, HSQC-, HMBC- und NOESY-Spektren. Der

Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen anhand der CSEARCH-Datenbank<sup>[297]</sup> und durch mit Mnova simulierten Spektren lieferte eine relativ gute Übereinstimmung der Werte, und das Vorliegen eines etwaigen 1,2-Diols anstelle der Epoxyfunktion konnte ausgeschlossen werden (nicht gezeigt).

MS (APCI+): 267,13850 theoret. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2^+$  (M+H+), 267,14 gefunden (Fraktion Ep6 und Ep5).

**NMR-Daten für 2-(2-Phenylloxiran-2-yl)-butyrophenon, Fraktion Ep5, ( $\text{CDCl}_3$ )**

Eintrag	$\delta$ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$ (aus HSQC)			Typ	Kopplung (aus COSY)	
1	7,93	128,72	2	CH (Ar-CO, ortho)	d	7,45	128,46; 133,00; 199,73
2	7,55	133,14	1	CH (Ar-CO, para)	t	7,45	128,38
3	7,45	128,72	2	CH (Ar-CO, meta)	t	7,93; 7,55	128,42; 139,2
4	7,27	127,83	5	CH (zweiter Ph)	m (überl.)	verm. untereinand.	61,51 (schwach); 139,13
5	3,85	53,24	1	CH	dd	1,93; 1,73	12,76; 21,86; 53,10; 61,39; 139,17; 200,41
6	3,15	52,77	1	$\text{CH}_2$	d	2,86	53,16; 61,43; 138,84
7	2,86	52,81	1	$\text{CH}_2$	d	3,15	53,03; 61,52; 138,98; 200,36 (unsicher)
8	1,93	21,85	1	$\text{CH}_2$	m	0,91; 1,73; 3,85	12,90; 53,33; 200,44
9	1,73	21,89	1	$\text{CH}_2$	m	0,91; 1,93; 3,85	12,98; 53,33; 61,72; 200,44
10	0,91	12,40	3	$\text{CH}_3$	t	1,93; 1,73	21,76; 53,36

quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 61,51; 138,93; 139,17; 200,40  
 $\text{CH}_2$ -Paare: 6,7; 8,9

NOESY-Korrelationen (Auswahl, Angabe des Mittelwerts der Integrale)  
 Einträge 5 mit 6: MW = -1,15  
 Einträge 6 mit 8: MW = -1,0  
 Einträge 6 mit 9: MW = -1,10

**NMR-Daten für 2-(2-Phenylloxiran-2-yl)-butyrophenon, Fraktion Ep6, ( $\text{CDCl}_3$ )**

Eintrag	$\delta$ [ppm]		Anzahl H	Typ	Multipllettstruktur		Konnektivitäts-Korrelationen
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$ (aus HSQC)			Typ	Kopplung (aus COSY)	
1	7,93	ca. 128,7	2	CH (Ar-CO, ortho)	d	7,47	128,41; 132,95; 199,73 (alle überlagert)
2	7,56	ca. 133,1	1	CH (Ar-CO, para)	m (überl.)	7,47	128,38 (überlagert)
3	7,47	ca. 128,7	2	CH (Ar-CO, meta)	m (überl.)	7,93; 7,56	60,39; 128,36; 138,10
4	7,38	ca. 127,8	5	CH (zweiter Ph)	m (überl.)	verm. untereinand.	128,27; 139,32
5	3,97	52,67	1	CH	dd	2,07; 1,79 (schwach)	12,54; 22,62; 51,65; 60,33; 139,42; 199,09
6	3,08	51,91	1	$\text{CH}_2$	d	2,80	52,55 (schwach); 60,30; 139,34 (schwach)
7	2,80	51,91	1	$\text{CH}_2$	d	3,08	52,82 (unsicher); 60,32; 139,34
8	2,08	22,76	1	$\text{CH}_2$	m	0,88; 1,77; 3,97	12,69; 52,57; 199,12 (unsicher)
9	1,78	22,76	1	$\text{CH}_2$	m	0,89; 2,07; 3,97	14,31; 60,66; 198,97 (alle schwach)
10	0,88	12,97	3	$\text{CH}_3$	t	2,07; 1,76	22,68; 52,65

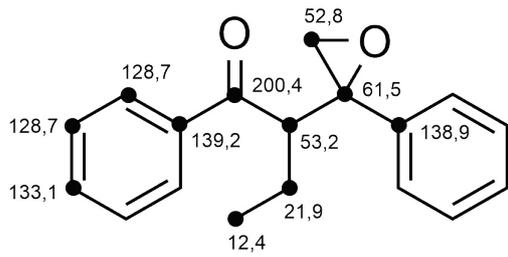
quartäre Kohlenstoffatome gemäß HMBC-Spektrum: 60,40; 138,10; 139,37; 199,09  
 $\text{CH}_2$ -Paare: 6,7; 8,9

NOESY-Korrelationen (Auswahl, Angabe des Mittelwerts der Integrale)  
 Einträge 5 mit 6: MW = -0,6  
 Einträge 6 mit 8: MW = -1,0  
 Einträge 6 mit 9: MW = ca. -0,45 (überlagert)

Tabelle 32: NMR-Daten von 2-(2-Phenylloxiran-2-yl)-butyrophenon beider Fraktionen Ep5 und Ep6.

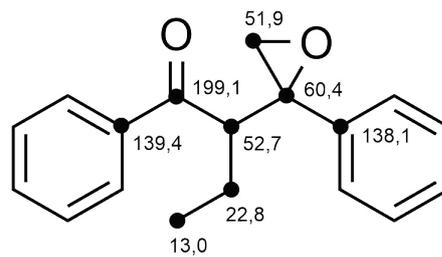
Die Auswertung erfolgte jeweils anhand der besser-aufgelösten Spektren des ungetrennten Stereoisomeren-Gemischs.

Fraktion Ep5



weitere Phenyl-Kohlenstoffatome im Bereich 127,8 ppm

Fraktion Ep6



weitere Phenyl-Kohlenstoffatome im Bereich 127,1-133,2 ppm

weitere Phenyl-Kohlenstoffatome im Bereich 127,8 ppm

Abbildung 125: Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen zu beiden Enantiomerenpaaren von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon. Die Verbindung ist nicht in der SciFinder-Datenbank<sup>[28]</sup> beschrieben. Der Vergleich mit der CSEARCH-Datenbank<sup>[297]</sup> lieferte eine gute Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen.

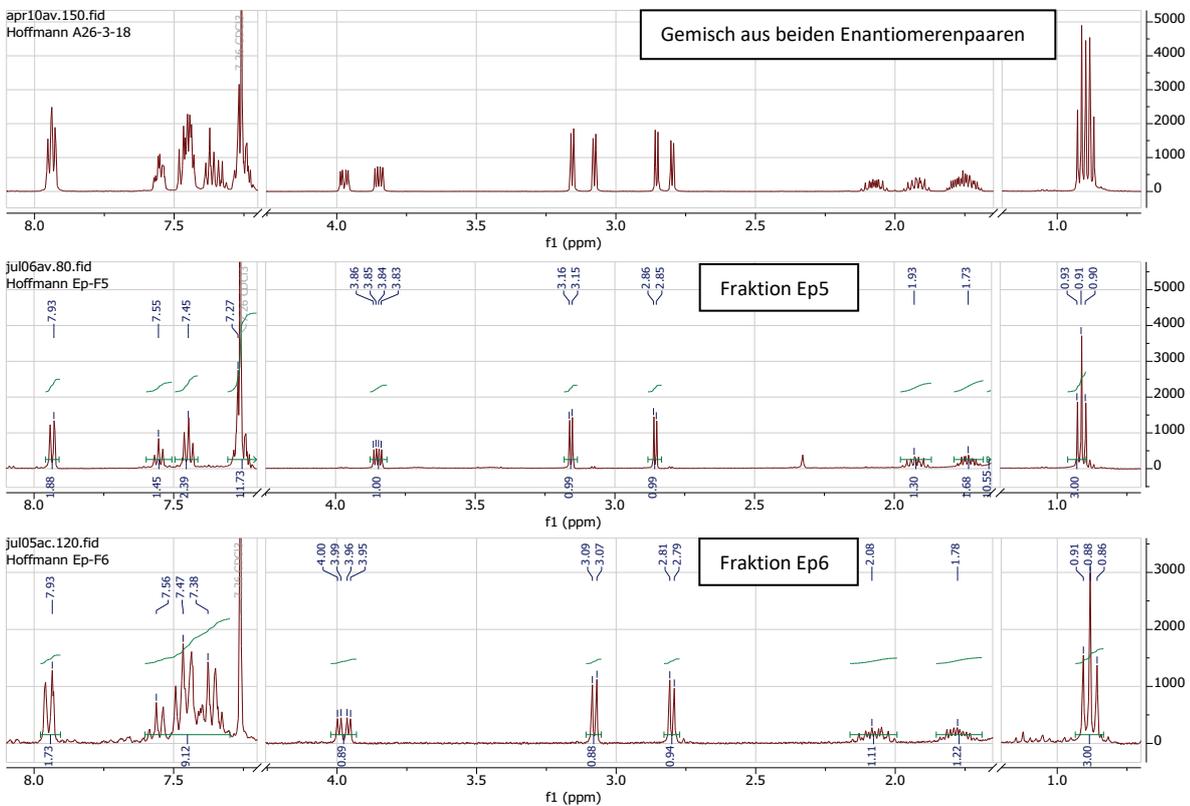


Abbildung 126: Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon. Oben: Gemisch beider Enantiomerenpaare. Mitte: Fraktion Ep5 (früher-eluierendes Enantiomerenpaar). Unten: Fraktion Ep6 (später-eluierendes Enantiomerenpaar).

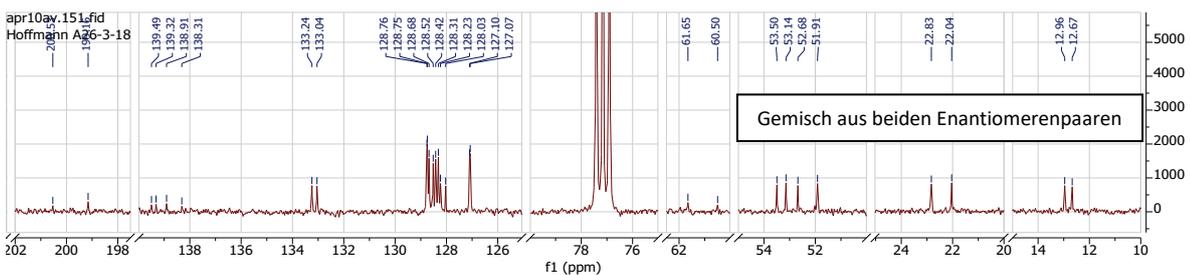


Abbildung 127:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des ungetrennten Stereoisomeren-Gemischs von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon.

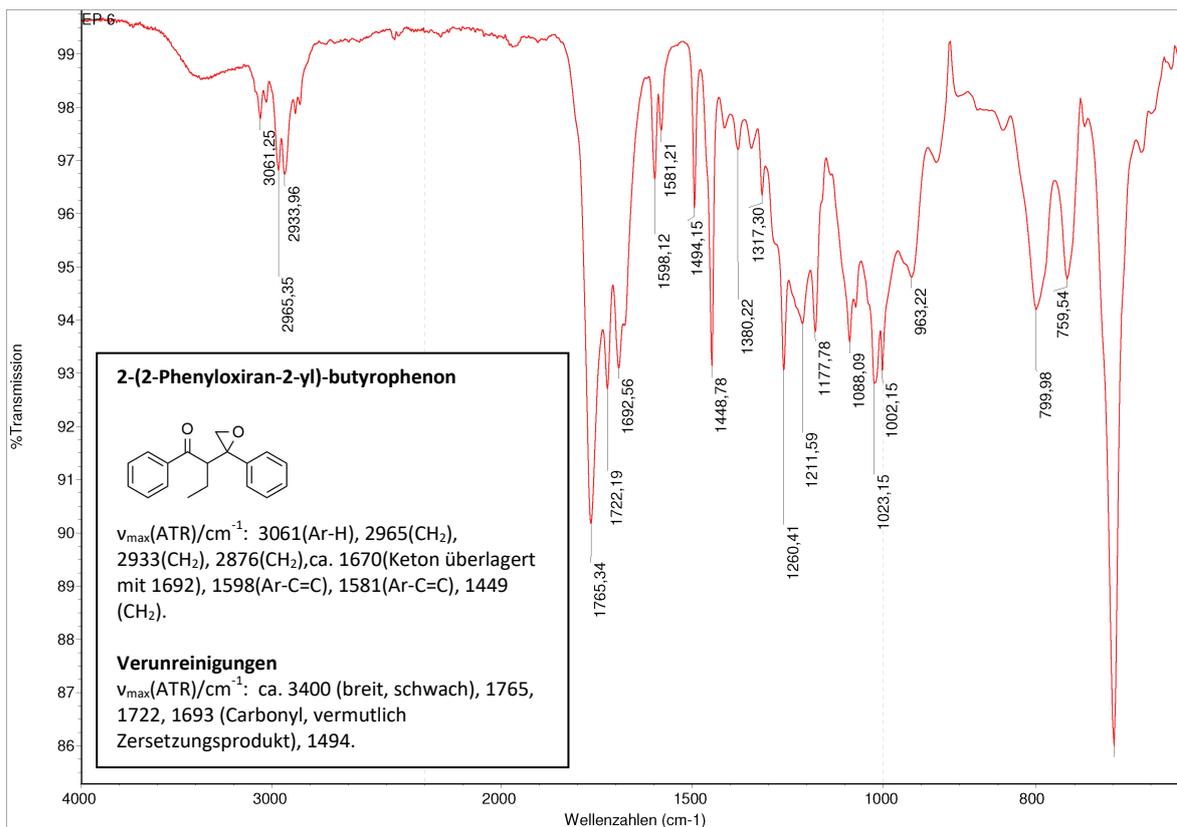


Abbildung 128: IR-Spektrum von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon (Fraktion Ep6).

Die Messung wurde vorgenommen, nachdem die Probe längere Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde. Vermutlich hat sich ein Teil der Probe zersetzt.

Beide sich zueinander diastereomer verhaltenden Fraktionen weisen eine unterschiedlich stark ausgeprägte NOESY-Korrelation zwischen den Protonen der Einträge 5 (Methin-H) und 6 (Methylen-H der Epoxyfunktion) bzw. 6 (Methylen-H der Epoxyfunktion) und 9 (Methylen-H des Ethylrests) auf.

Die Zuordnung der Stereokonfiguration beider Fraktionen konnte jedoch trotz der guten spektralen Auflösung nicht vorgenommen werden, da keine verlässlichen Daten zur jeweiligen Vorzugskonformation der beweglichen Verbindungen vorlagen. Eine einfache Approximation mittels *Molecular Dynamics*-Rechnung nach Energieminimierung durch eine MM2-Kraftfeld-Rechnung (beide mittels Chem3D Pro V.18.0.0.231, PerkinElmer) lieferte in beiden Fällen zu ähnliche Werte, die keine begründete Unterscheidung zulassen. Ein möglicherweise diesbezüglich weiterführender Vergleich mit Daten eines substituierten Analogons<sup>[314]</sup> konnte aufgrund der fehlenden Lizenzierung des Zugangs zur Zeitschrift nicht durchgeführt werden.

## 9 Verzeichnisse

### 9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Chromophore, Absorptionsbereiche und elektronische Übergänge verschiedener organischer Moleküle. ....	11
Abbildung 2: Überblick über die Komponenten des Butyrophenon-Systems.....	40
Abbildung 3: Das analytische Chromatogramm eines präparativen Ansatzes nach vollständigem Butyrophenon-Umsatz. ....	42
Abbildung 4: Überlagerung der Signale der isolierten Komponenten des Butyrophenon-Systems in analytischen Chromatogrammen. ....	43
Abbildung 5: 2-Phenacylacetonitril .....	44
Abbildung 6: Überlagerte Chromatogramme von bestrahltem 1,2-Dibenzoyloethan, unbestrahltem 2-Phenacylacetonitril und unbestrahltem 1-Phenylcyclobutanol. ....	44
Abbildung 7: Pinakol-Komponenten .....	46
Abbildung 8: 1,2-Dibenzoyloethan .....	46
Abbildung 9: 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan-Komponenten. ....	47
Abbildung 10: Hintereinanderschichtung von Chromatogramm-Ausschnitten der unterschiedlich lange bestrahlten Proben des präparativen Ansatzes Nr. 4 der Clusteranalyse. ....	51
Abbildung 11: Vergleich der durch externe Kalibration bestimmten Konzentrations-Zeit-Verläufe von Butyrophenon, Acetophenon und 1,2-Dibenzoyloethan mit den entsprechenden Komponentensignal-Zeit-Verläufen.....	53
Abbildung 12: Externe Kalibrationsreihen von Butyrophenon (A), Acetophenon (B) und 1,2-Dibenzoyloethan (C).....	53
Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der Komponenten-HPLC-Signale. ....	54
Abbildung 14: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Komponenten des Butyrophenon-Systems in Relation zueinander. ....	56
Abbildung 15: Untersuchung des Anfangsbereichs der Reaktion durch Bestrahlung des Butyrophenon-Systems für 0,5 min, 1 min und 2 min.....	58
Abbildung 16: Exemplarische Komponentensignal-Zeit-Verläufe für präparative Ansätze.....	59
Abbildung 17: Legende der Clusteranalyse. ....	63
Abbildung 18: Vergleich zwischen „H <sub>2</sub> O-freier Umsetzung“ und „drastischer H <sub>2</sub> O-Anwesenheit“ durch überlagerte Darstellung beider Chromatogramme. ....	65
Abbildung 19: Überlagerte Chromatogramm-Ausschnitte des bestrahlten Butyrophenon-Systems zum Vergleich zwischen UVC-, UVB (neue Lampen)- und UVB (alte Lampen)-Licht.....	67
Abbildung 20: Komponentensignal-Zeit-Auftragung der Butyrophenon-Ansätze in Benzol. ....	69
Abbildung 21: Überlagerte Chromatogramme des bestrahlten Acetophenon- und Butyrophenon-Systems. ....	71
Abbildung 22: Komponentensignale des für 10 min und für 60 min bestrahlten Acetophenon-Systems (Mikromaßstab). ....	71
Abbildung 23: Überlagerte Chromatogramm-Ausschnitte des bestrahlten Acetophenon-Systems und einer 2-Phenacylacetonitril-Probe (Ausschnitt).....	74
Abbildung 24: Überlagerte Chromatogramme des bestrahlten Propiophenon-Systems und des bestrahlten Acetophenon-Systems.....	75

---

Abbildung 25: Vergleich der Chromatogramme des Butyrophenon- (Eintrag 4 der Clusteranalyse), des gemischten Butyrophenon-Propiophenon- (BTP-PRP-A30-05-18) und des Propiophenon-Systems (PRP-A30-05-18). .....	77
Abbildung 26: Qualitativer Vergleich verschiedener Chromatogramm-Ausschnitte der ethyl-substituierten Dibenzoylethane. ....	81
Abbildung 27: Experimente zum Einfluss zwischenzeitlicher Sauerstoffexposition bei Bestrahlung des Butyrophenon-Systems. ....	92
Abbildung 28: Überlagerte Chromatogramme von bestrahltem 1,2-Dibenzoylethan. ....	98
Abbildung 29: Literaturanaloger Bildungsweg von 1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)-bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetat.....	102
Abbildung 30: Das charakteristische Chromatogramm der Komponentenmischung der bestrahlten 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon-Probe.....	104
Abbildung 31: Konzeptionelle Repräsentation des entwickelten Lehr-Lern-Materials zur Integration photochemischer Experimente und Theoriegrundlagen in die Hochschullehre und den Gymnasialunterricht. ....	124
Abbildung 32: Lichtquellen zur Integration photochemischer Experimente in den Unterricht. ....	126
Abbildung 33: Quarz-Reaktionsgefäße, verschließbar mit Stopfen oder Schraubdeckeln.....	127
Abbildung 34: <i>Low-cost</i> -Vorschlag zur Nutzung von Schutzgas.....	128
Abbildung 35: <i>Low-cost</i> -Vorschlag zur Nutzung einer selbstgebauten Einhausung.....	128
Abbildung 36: Simple Einhausung aus schwarzer Pappe. ....	129
Abbildung 37: Beispiele der flexiblen Nutzbarkeit der selbst-konstruierten <i>low-cost</i> -Lichtquellen. .	129
Abbildung 38: Auswahl an experimentellen Aspekten der Photoreduktion von Benzophenon in 2-Propanol als Modellreaktion. ....	132
Abbildung 39: Das Konzept der optischen Dichte von Lösungen wird qualitativ-anschaulich verdeutlicht durch die Fluoreszenz von mit UVA-Licht angestrahlten wässrigen Aesculin-Lösungen.....	133
Abbildung 40: Verlauf der Fluoreszenzlöschung von Aesculin bei Variation der Bestrahlungszeit....	134
Abbildung 41: Vergleich der Bestrahlung von Aesculin in Wasser oder in Alkoholen.....	134
Abbildung 42: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Bestrahlung eines präparativen Ansatzes. ....	141
Abbildung 43: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Bestrahlung eines Mikromaßstabsansatzes. ....	142
Abbildung 44: Olefinfunktion-Nachweis in der Gasphase durch Entfärbung von Iodmonobromid-Wasser. ....	143
Abbildung 45: Verschiedene Proben von bestrahlten präparativen Butyrophenon-Ansätzen. ....	144
Abbildung 46: Dünnschichtchromatographie zur Untersuchung des Butyrophenon-Systems im präparativen Ansatz.....	145
Abbildung 47: Isolation von 1,2-Dibenzoylethan.....	146
Abbildung 48: Dünnschichtchromatographische Untersuchung der Mikromaßstabsansätze. ....	147
Abbildung 49: Verfolgung des Umsatzes durch HPLC-Messungen anhand unterschiedlich-lange bestrahlter Proben, gezeigt am Beispiel eines präparativen Ansatzes. ....	148
Abbildung 50: Schematische Darstellung der Lehr-Lern-Sequenz aus Produktsynthese und -isolation, photochemischem Einbauexperiment durch Zusatz der synthetisierten isotopenmarkierten Spezies und MS-Analytik.....	149
Abbildung 51: Exemplarisches HPLC-Chromatogramm eines zu ca. 30% Umsatz bestrahlten Butyrophenon-Ansatzes. ....	151

Abbildung 52: Exemplarische Massenspektren zum Einbauexperiment isotopenmarkierter Spezies. .....	152
Abbildung 53: Zwei die 1,2-Dibenzoylethan-Signale zeigende Massenspektren-Ausschnitte unterschiedlicher Vergrößerung. ....	152
Abbildung 54: Exemplarische Auswahl apparativer Setups für die Experimente dieser Arbeit, jeweils aufgebaut in einer einem Luftwechsel unterliegenden Einhausung. ....	171
Abbildung 55: 2-Phenacylacetonitril .....	180
Abbildung 56: MS-Spektren der Fraktion P1. ....	180
Abbildung 57: <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von 2-Phenacylacetonitril (Fraktion P1 und eine käuflich erworbene Referenz). ....	181
Abbildung 58: IR-Spektrum der Fraktion P1. ....	182
Abbildung 59: IR-Spektrum einer käuflich erworbenen Referenz von 2-Phenacylacetonitril. ....	182
Abbildung 60: Acetophenon-Pinakol. ....	183
Abbildung 61: <sup>1</sup> H-NMR-Spektren der Fraktionen P4, F17 und P5 (relevante Teile). ....	184
Abbildung 62: <sup>13</sup> C-NMR-Spektren der Fraktionen P4, F17 und P5 (relevante Teile). ....	184
Abbildung 63: IR-Spektrum der Fraktion P4 und IR-Daten der Fraktion F17 ( <i>meso</i> -Form). ....	185
Abbildung 64: IR-Spektrum der Fraktion P5, einem Gemisch aus Acetophenon-Pinakol (( <i>S,S</i> )- bzw. ( <i>R,R</i> )-Form) und 1,2-Dibenzoylethan. ....	185
Abbildung 65: 1,2-Dibenzoylethan .....	186
Abbildung 66: <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum der Fraktion P5 (relevante Teile). ....	186
Abbildung 67: Röntgenstruktur von isoliertem 1,2-Dibenzoylethan. ....	187
Abbildung 68: Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol („gemischtes Pinakol“). ....	189
Abbildung 69: Zuordnung der <sup>13</sup> C-Verschiebungen zu Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol am Beispiel der Daten von Fraktion P7. ....	190
Abbildung 70: <sup>1</sup> H-NMR-Spektren der Fraktionen P6, P7 und F21. ....	190
Abbildung 71: <sup>13</sup> C-NMR-Spektren der Fraktionen P7 und F21. ....	190
Abbildung 72: IR-Spektrum der Fraktion P6. ....	191
Abbildung 73: IR-Spektrum der Fraktion P7. ....	191
Abbildung 74: Butyrophenon-Pinakol .....	192
Abbildung 75: <sup>1</sup> H-NMR-Spektren der Fraktionen P8 und F22 ( <i>meso</i> -Form) und der Fraktionen P9 und F23 (( <i>S,S</i> )- bzw. ( <i>R,R</i> )-Form). ....	193
Abbildung 76: <sup>13</sup> C-NMR-Spektren der Fraktionen P8 ( <i>meso</i> -Form) und F23 (( <i>S,S</i> )- bzw. ( <i>R,R</i> )-Form). ....	193
Abbildung 77: IR-Spektrum der Fraktion P8. ....	194
Abbildung 78: IR-Spektrum der Fraktion P9. ....	194
Abbildung 79: 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan .....	195
Abbildung 80: Gleichzeitig gemessenes HPLC-MS-APCI- bzw. HPLC-UV-Spektrum der Fraktion P11. ....	195
Abbildung 81: MS-Spektren der Fraktionen F8, P10 und P11. ....	196
Abbildung 82: Zuordnung der <sup>13</sup> C-Verschiebungen zu den diastereomeren Formen von 3-Methyl- 1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktionen P10, F8 und P11). ....	197
Abbildung 83: <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum der Fraktion F8. ....	197
Abbildung 84: COSY-Korrelationen der Ethylenbrücke (links) und der Phenylringe (rechts) von Fraktion F8. ....	197
Abbildung 85: Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren der Fraktionen F8, P10 und P11. ....	198
Abbildung 86: IR-Spektrum von Fraktion F8. ....	198
Abbildung 87: Stereokonfigurationen der erhaltenen Fraktionen von 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7- dioxabicyclo[2.2.1]heptan. ....	199

Abbildung 88: Überlegungen zur Stereokonfiguration von 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktionen F8, P10 und P11).....	199
Abbildung 89: 1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan .....	201
Abbildung 90: Zuordnung der <sup>13</sup> C-Verschiebungen von 1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan.	201
Abbildung 91: <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum der Fraktion F3c. ....	202
Abbildung 92: IR-Spektrum der Fraktion F3c. ....	202
Abbildung 93: <i>para</i> -(2-Propanol-2-yl)-1,2-dibenzoylathan.....	203
Abbildung 94: Zuordnung der <sup>13</sup> C-Verschiebungen von <i>para</i> -(2-Propanol-2-yl)-1,2-dibenzoylathan.	204
Abbildung 95: <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum der Fraktion F3d.....	204
Abbildung 96: COSY-Spektrum der Fraktion F3d (Ausschnitt der Aromatensignale). ....	205
Abbildung 97: IR-Spektrum der Fraktion F11.....	205
Abbildung 98: 3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan und 3,3-Dimethyl-1,4-diphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (möglicherweise).....	208
Abbildung 99: <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum der Fraktion F11.....	209
Abbildung 100: Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren der Fraktionen F6a, F7, F10 und F11. ....	209
Abbildung 101: Vergleich der <sup>13</sup> C-NMR-Spektren der Fraktionen F6a, F7, F10 und F11. ....	209
Abbildung 102: Vergleich der <sup>13</sup> C-NMR-Spektren der Fraktionen F6a, F7, F10 und F11 im Bereich zwischen 20-40 ppm. ....	210
Abbildung 103: IR-Spektrum der Fraktion F11.....	210
Abbildung 104: Stereoisomere von 3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan. ....	211
Abbildung 105: 1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)-bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetat .....	214
Abbildung 106: Zuordnung der <sup>13</sup> C-Verschiebungen zu 1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)-bicyclo[4.2.0]octa-4,7-dien-3-yl-acetat. ....	215
Abbildung 107: <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektrum der Fraktion F2a.....	215
Abbildung 108: Literaturanaloge Bildungswege der sechs mittels <sup>13</sup> C-Spektrensimulation verglichenen Verbindungen. ....	215
Abbildung 109: Vergleich des experimentellen <sup>13</sup> C-NMR-Spektrums von Fraktion F2a mit den sechs simulierten (Mnova) <sup>13</sup> C-NMR-Spektren der denkbaren Regioisomeren bzw. Vorläuferverbindungen. ....	216
Abbildung 110: IR-Spektrum der Fraktion F2a.....	216
Abbildung 111: ( <i>E</i> )-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on (Fraktion Ep3).....	218
Abbildung 112: Zuordnung der <sup>13</sup> C-Verschiebungen zu ( <i>E</i> )-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on (Fraktion Ep3). ....	218
Abbildung 113: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum von ( <i>E</i> )-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on.....	219
Abbildung 114: IR-Spektrum der Fraktion Ep3.....	219
Abbildung 115: Identifizierung der Stereokonfiguration durch NOE-Korrelationen. ....	219
Abbildung 116: 3,4-Dibenzoylhexan (zueinander diastereomere Formen) und 1,2-Dibenzoylbutan	220
Abbildung 117: Vergleich der <sup>1</sup> H-NMR-Spektren von 3,4-Dibenzoylhexan (erst- und zweit-eluierende Fraktion) und 1,2-Dibenzoylbutan.....	223
Abbildung 118: Vergleich der <sup>13</sup> C-NMR-Spektren von 3,4-Dibenzoylhexan (erst- und zweit-eluierende Fraktion) und 1,2-Dibenzoylbutan.....	223
Abbildung 119: IR-Spektrum von 1,2-Dibenzoylbutan.....	223
Abbildung 120: 2-( <sup>13</sup> C)-Acetophenon, 1-(Phenyl-D <sub>5</sub> )-Acetophenon und 1-(Phenyl-D <sub>5</sub> )-Propiophenon .....	224

Abbildung 121: $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 1-(Phenyl- $\text{D}_5$ )-Acetophenon und 1-(Phenyl- $\text{D}_5$ )-Propiophenon. .....	226
Abbildung 122: IR-Spektrenvergleich von 1-(Phenyl- $\text{D}_5$ )-Acetophenon und Acetophenon (käuflich- erworbene Referenz). .....	227
Abbildung 123: IR-Spektrenvergleich von 1-(Phenyl- $\text{D}_5$ )-Propiophenon und Propiophenon (käuflich- erworbene Referenz). .....	227
Abbildung 124: 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon .....	228
Abbildung 125: Zuordnung der $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen zu beiden Enantiomerenpaaren von 2-(2- Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon.....	230
Abbildung 126: Vergleich der $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon. ....	230
Abbildung 127: $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des ungetrennten Stereoisomeren-Gemischs von 2-(2- Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon.....	230
Abbildung 128: IR-Spektrum von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon (Fraktion Ep6). ....	231
Abbildung 129: Graphische Darstellung der Abschätzung der Grenzorbitallagen von Acetophenon, Styrol und Acetophenon-Enol. ....	244
Abbildung 130: Graphische Darstellung der PET-Abschätzung bzw. PET-Exergonien anhand der abgeleiteten Grenzorbitallagen von Acetophenon und Acetophenon-Enol. ....	244

## 9.2 Diagrammverzeichnis

Diagramm 1: In Abhängigkeit der eingesetzten Butyrophenon-Eduktkonzentration gebildete 1,2- Dibenzoylathan-Signalgrößen. ....	60
Diagramm 2: Vergleich „typischer“ (blau) mit „geringer“ Bestrahlungsintensität (grau). ....	66

## 9.3 Schemataverzeichnis

Schema 1: Photoreduktion eines Keton-Moleküls am Beispiel der Photopinakolisierung. ....	12
Schema 2: Norrish-Typ-I-Reaktion bzw. alpha-Spaltung. ....	13
Schema 3: Norrish-Typ-II-Reaktion und Yang-Cyclisierung. ....	14
Schema 4: Paternó-Büchi-Reaktion bzw. Oxetanbildung. ....	15
Schema 5: Photoenolisierung von <i>ortho</i> -Alkyl-substituierten Phenylketonen. ....	16
Schema 6: Energie-Transfer. ....	17
Schema 7: Photoinduzierter Elektron-Transfer. ....	18
Schema 8: Literaturbeschriebene photochemische Anregung und Folgeprozesse des Butyrophenon- Systems. ....	19
Schema 9: Photochemische Anregung und Folgeprozesse des Acetophenon-Systems. ....	21
Schema 10: Auswahl an Reaktionsmöglichkeiten von Komponenten des Aceton-Systems. ....	23
Schema 11 (zweiseitig): Abgeleitete radikalische Reaktionsschritte des Butyrophenon-Systems. ....	27
Schema 12: Von Becker postulierter Reaktionsmechanismus der Bildung von 1,2-Dibenzoylathan und Acetophenon-Pinakol im Acetophenon-System bei Anwesenheit katalytischer Mengen an Phenol. ....	30
Schema 13: Denkbare Bildungsweg von 1-Tetralon und 1-Naphthol aus dem Butyrophenon-System via Dihydro-1-Tetralon als „intramolekulare LAT-Spezies“ .....	31
Schema 14: Denkbare katalytische Wege der Enolbildung im Butyrophenon-System. ....	32

---

Schema 15: Vermutete Bildung von LATs und denkbare anschließende Kupplungswege. ....	34
Schema 16: Zur 1,2-Dibenzoylethan- und Pinakolbildung führende denkbare PET-Wege. ....	39
Schema 17: Vorgeschlagene Bildungsmöglichkeiten von 2-Phenacylacetonitril. ....	45
Schema 18: Denkbare Bildungswege von 3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan...	48
Schema 19: Durchgeführte Einbau-Experimente mit isotoopenmarkierten exogenen Spezies. ....	85
Schema 20 (zweiseitig): Aufgeklärte oder mögliche Strukturen bzw. vermutete Vorläuferverbindungen der Umsetzung von 1,2-Dibenzoylethan unter photoreduktiven Bedingungen. ....	101
Schema 21: Syntheseroute der Darstellung von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon durch Umsetzung des Lithium-Enolats von Butyrophenon mit 2-Chlor-Acetophenon. ....	104
Schema 22: Denkbarer Bildungsweg von ( <i>E</i> )-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on und Fragmentierung während der Massenspektrometrie. ....	105
Schema 23: Denkbarer Bildungsweg von 4-Oxo-2,4-diphenylbut-2-enal. ....	105
Schema 24: Abgeleitetes und vorgeschlagenes mechanistisches Bild des Hauptwegs der 1,2- Dibenzoylethan- und der Pinakolbildung. ....	109
Schema 25: Vor dem Hintergrund der Ergebnisse denkbare Acetophenon-Bildungswege. ....	111
Schema 26: Hypothetische Abfangreaktion eines Enol-Radikal-Kations durch Alkohole oder Keton- Radikal-Anionen. ....	112
Schema 27: Hypothetische Cyclobutan-Bildung bei Olefin-Dimerisierung via PET. ....	113
Schema 28: Denkbare intermolekulare Reaktionsschritte von Butyrophenon-1,4-Biradikalen und von Folgespezies. ....	114
Schema 29: Zusammenfassende Darstellung der drei Photoreaktionsweisen des Butyrophenon- Systems: Yang-Cyclisierung, Norrish-Typ-II-Reaktion und Photoredox-Kupplung. ....	123
Schema 30: Zusammenfassende Darstellung der drei Photoreaktionsweisen des Butyrophenon- Systems mit vermuteter Gültigkeit für $\gamma$ -C-H-Bindungen aufweisende Ketone in verallgemeinerter Form: Yang-Cyclisierung, Norrish-Typ-II-Reaktion und Photoredox- Kupplung. ....	123
Schema 31: Vereinfachter Reaktionsmechanismus der Photoreduktion von Benzophenon. ....	131
Schema 32: Für den Hochschuleinsatz vereinfachtes Reaktionsmodell bei Bestrahlung von Butyrophenon in Acetonitril. ....	138
Schema 33: Radikalische Reaktionstypen. ....	156
Schema 34: $\beta$ -Positions-Regel. ....	156
Schema 35: Für den Einsatz in leistungsstarken Oberstufenkursen vereinfachtes Reaktionsmodell bei Bestrahlung von Butyrophenon in Acetonitril. ....	162
Schema 36: Qualitativer Vergleich der energetischen Lagen der am Norrish-Typ-II-Prozess beteiligten Spezies. ....	164
Schema 37: Mögliche Erklärung der gefundenen Massensignale zu Fraktion F12. ....	212
Schema 38: Ausgehend von Literaturinformationen und experimentellen Aspekten abgeschätzte kinetische Daten von betrachteten Schritten der 1,2-Dibenzoylethan- und der Pinakolbildung im Butyrophenon-System. ....	248

## 9.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gravimetrisch bestimmte Mengen der intermolekularen Produkte des Butyrophenon-Systems. ....	49
Tabelle 2: Kontrolle der gefundenen Produktmengen durch externe Kalibration. ....	49
Tabelle 3: Signalstärke-Vergleich von Butyrophenon, Acetophenon und 1,2-Dibenzoylathan. ....	52
Tabelle 4: Clusteranalyse. ....	62
Tabelle 5: Prozentualer Vergleich zwischen „geringer“ (Zeile 1) und „typischer“ Bestrahlungsintensität (Zeile 2). ....	66
Tabelle 6: HPLC-Signale der 0,05-molaren Butyrophenon-Ansätze in wasserfreiem Benzol. ....	68
Tabelle 7: Massenspektrometrie-Daten des reinen Acetophenon-Systems. ....	72
Tabelle 8: Vergleich der im Butyrophenon- und im Acetophenon-System gebildeten 1,2-Dibenzoylathan-Menge. ....	73
Tabelle 9: Vergleich der Signalintensitäten der Hauptfraktionen des Acetophenon- und des Propiophenon-Systems. ....	76
Tabelle 10: Massenspektrometrische Untersuchung des ungetrennten, bestrahlten „gemischten Butyrophenon-Propiophenon-Systems“ ....	78
Tabelle 11: 1,2-Dibenzoylathan-Bildung aus 3,4-Dibenzoylhexan und aus 1,2-Dibenzoylbutan gemäß HPLC. ....	80
Tabelle 12: Daten der massenspektrometrischen Untersuchung der ungetrennten Photoprodukt-Mischungen der Bestrahlung von 3,4-Dibenzoylhexan und 1,2-Dibenzoylbutan. ....	83
Tabelle 13 (zweiseitig): Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung der Einbauexperimente isotopenmarkierter Spezies. ....	89
Tabelle 14: Daten der Photoumsetzung längerkettiger Butyrophenon-Analoga. ....	96
Tabelle 15: NMR-Daten von 2-Phenacylacetonitril (Fraktion P1 und eine käuflich erworbene Referenz). ....	181
Tabelle 16 (zweiseitig): NMR-Daten der Fraktionen P4, F17 und P5 (relevante Teile). ....	184
Tabelle 17: NMR-Daten von Fraktion P5 (relevante Teile). ....	186
Tabelle 18: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] des 1,2-Dibenzoylathan-Einkristalls. ....	187
Tabelle 19: Daten und Struktur- <i>refinement</i> des 1,2-Dibenzoylathan-Einkristalls. ....	188
Tabelle 20: NMR-Daten von Acetophenon-Butyrophenon-Pinakol („gemischtes Pinakol“, Fraktion P7). ....	189
Tabelle 21: NMR-Daten von <i>meso</i> -Butyrophenon-Pinakol (Fraktion P8). ....	192
Tabelle 22: NMR-Daten von (1 <i>S</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>S</i> )- bzw. (1 <i>R</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>R</i> )-3-Methyl-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktion F8). ....	196
Tabelle 23: NMR-Daten von 1,4-Diphenyl-2,3-dioxabicyclo[2.2.0]hexan (Fraktion F3c). ....	201
Tabelle 24: NMR-Daten von <i>para</i> -(2-Propanol-2-yl)-1,2-dibenzoylathan (Fraktion F3d). ....	204
Tabelle 25 (zweiseitig): Strukturinformationen und mögliche Strukturen der Fraktion F5. ....	207
Tabelle 26: Gefundene Massensignale in den Fraktionen F6a, F7, F10 und F11. ....	208
Tabelle 27: NMR-Daten von (1 <i>S</i> ,3 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )- bzw. (1 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-3-(Propiophenon-3-yl)-1,3,4-triphenyl-2,7-dioxabicyclo[2.2.1]heptan (Fraktion F11). ....	208
Tabelle 28: Strukturinformationen und mögliche Struktur der Fraktion F12. ....	212
Tabelle 29: NMR-Daten von 1-(4-Oxo-4-phenylbutanoyl)-bicyclo[4.2.0]-octa-4,7-dien-3-yl-acetat (Fraktion F2a). ....	214
Tabelle 30: NMR-Daten von ( <i>E</i> )-6-Hydroxy-1,5-diphenylhex-4-en-1-on (Fraktion Ep3). ....	218

---

Tabelle 31: NMR-Daten von 3,4-Dibenzoylhexan (erst- und zweit-eluierende Fraktion) und von 1,2-Dibenzoylbutan.....	222
Tabelle 32: NMR-Daten von 2-(2-Phenyloxiran-2-yl)-butyrophenon beider Fraktionen Ep5 und Ep6. .....	229
Tabelle 33 (dreiseitig): Experimentelle Daten der in der Clusteranalyse (vgl. S.62) gezeigten Ansätze. .....	253
Tabelle 34 (zweiseitig): Experimentelle Daten verschiedener Ansätze. ....	255
Tabelle 35: Daten der Kreuzexperimente (vgl. S.93 ff.). ....	256
Tabelle 36: Daten der Experimente mit 1-Tetralonzusatz (vgl. S.93 ff.). ....	257
Tabelle 37: Daten der Experimente mit 1-Naphtholzusatz (vgl. S.95 ff.).....	258
Tabelle 38: Lieferanten und ungefähre Preise von Chemikalien für die Butyrophenon-Experimente. .....	259
Tabelle 39: Signalworte und Gefahrenhinweise von Chemikalien für die Butyrophenon-Experimente. .....	259

## 10 Anhang

### 10.1 Literaturinformationen zur Frage nach HAT-, PET-, PCET- und CT-Schritten bzw. zur Frage nach $^3n\pi^*$ - und $^3\pi\pi^*$ -Zuständen

Das im theoretischen Teil Genannte wird hier um weitere Literaturinformationen ergänzt.

Der Transfer eines Elektrons und eines Protons kann hinsichtlich des zeitlichen und örtlichen Verlaufs auf verschiedene Arten erfolgen: Beide Teilchen können simultan bzw. konzertiert oder sequentiell bzw. schrittweise transferiert werden<sup>[42,180]</sup>. Wenn Elektron und Proton in einem einzelnen Schritt übertragen werden, ist dies energetisch vorteilhaft, da keine energetisch hoch liegenden Intermediate auftreten<sup>[180,315]</sup>. Beim schrittweisen Übergang kann in einigen Fällen zuerst das Proton transferiert werden, gefolgt vom Elektron; meist verliefen sequentielle Transfers aber in umgekehrter Reihenfolge<sup>[42]</sup>. Elektron und Proton können auch von demselben Donator-Atom zu verschiedenen Akzeptor-Atomen, von verschiedenen Donator-Atomen zu demselben Akzeptor-Atom und von verschiedenen Donator-Atomen zu verschiedenen Akzeptor-Atomen übertragen werden<sup>[42,180]</sup>. Der PCET (*Proton-Coupled Electron Transfer*), ein in neuerer Literatur verwendeter Begriff, wird dementsprechend als übergeordnete bzw. weitergefasste Kategorie genannt<sup>[42,181–183]</sup>.

Allgemein können molekulare Prozesse, bei denen insgesamt ein Elektron und ein Proton von demselben Donator-Atom zu demselben Akzeptor-Atom übertragen werden, eingeteilt werden in<sup>[24,42,183]</sup>.

- HAT (konzertierter bzw. simultaner Transfer von Elektron und Proton), „rein-radikalisch“ Alkoxy-Radikalen ähnelnd<sup>[98]</sup>. Dieser Fall wird auch als „normaler“, „radikalischer“ oder „klassischer“ HAT bezeichnet<sup>[42,97,99,183]</sup>. Er stellt einen Fall der übergeordneten Kategorie der PCET dar<sup>[42,97,183]</sup>.
- HAT in zwei Schritten („sequentieller“ HAT<sup>[89,183]</sup>, zuerst wird das Elektron übertragen, gefolgt vom Proton), mit voll ausgebildeten intermediären Radikal-Ionen<sup>[8,21,88,91,98,177]</sup>. Dieser Fall wird auch als PET bzw. PET-initiiert bezeichnet<sup>[98]</sup>.
- Dazwischenliegend wird von *Charge-Transfer*-unterstützten HAT bzw. Abstraktionen gesprochen, wobei nur teilweise Ionisierung auftritt<sup>[98]</sup>. Allerdings wird der Begriff *Charge-Transfer*, je nach Kontext, auch synonym für photoinduzierte Elektronen-Transfers genutzt (siehe bspw.<sup>[91]</sup>).

Allgemein stellt die Klärung der Frage nach PET-Schritten bzw. nach den Details der Abläufe (u.a. von PCET) kein leichtes Unterfangen dar<sup>[21,42,181]</sup>, da konzertierte HATs („radikalische HATs“) und sequentielle HATs experimentell schwierig<sup>[21]</sup> bzw. nicht immer<sup>[42,89]</sup> unterscheidbar sind. Der Unterschied kann jedoch allgemein relevant für den Reaktionsverlauf sein (Chemo-, Regio- und Stereoselektivität)<sup>[42]</sup>. In einigen Fällen können klassische, radikalische HAT- und PET-Schritte unterschieden werden durch Abwesenheit primärer kinetischer Isotopeneffekte im Fall der PETs, oder durch CIDNP-Experimente<sup>[21]</sup> (*Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization*).

Die Reaktivität und der Reaktionsverlauf von angeregten Molekülen in HATs kann vom Charakter des reagierenden angeregten Zustands des HAT-Akzeptors abhängen<sup>[8,98]</sup>. Dieser wiederum hängt allgemein ab vom Solvens und von etwaigen Substituenten<sup>[24,182,189,190]</sup>. Bei aromatischen Ketonen<sup>[24]</sup>, so auch bei Acetophenon<sup>[19,191]</sup>, liegen der  $^3n\pi^*$ - und der  $^3\pi\pi^*$ -Zustand energetisch nahe beieinander. Angeregte Alkylphenylketone vollziehen das *Inter System Crossing* (ISC) deshalb

effizient<sup>[19,24]</sup>. Photoreduktionen gehen von den  $T_1$ -Zuständen aus<sup>[91,190]</sup>.  $^3\pi\pi^*$ -Zustände hätten hinsichtlich radikalischer H-Atom-Abstraktionen allgemein eine 2-3 Größenordnungen höhere Reaktivität als  $^3\pi\pi^*$ -Zustände<sup>[3,19]</sup>. Für den Fall eines tiefsten  $\pi\pi^*$ -Zustands ist deshalb davon auszugehen, dass die hauptsächliche Reaktivität vom gering-populierten  $^3\pi\pi^*$ -Zustand mit dessen Radikal-Charakteristik (Alkoxy-Radikalen ähnelnd) ausgeht<sup>[19,99,190]</sup>. Passend dazu ist im Fall der Photoreduktion von Acetophenon durch 2-Propanol bekannt, dass in Abhängigkeit der Lösemittelpolarität ein so genannter „state switch“<sup>[8,19,76,107,190]</sup> auftreten kann, wobei Acetophenon als  $^3\pi\pi^*$ -Zustand in Benzol und mit mehr  $^3\pi\pi^*$ -Charakter in Acetonitril vorläge, und letzterer Zustand eine um drei Größenordnungen langsamere H-Abstraktion einginge, wobei Acetophenon jedoch in beiden Fällen via radikalischen HAT und nicht via PET desaktiviere<sup>[8]</sup>. Andere Autoren beschreiben den Acetophenon-Zustand in Acetonitril als  $^3\pi\pi^*$ -Zustand<sup>[98]</sup>. Allgemein sei nur der  $^3\pi\pi^*$ -Zustand von Acetophenon reaktiv in Photoreduktionen<sup>[190]</sup>. Im Allgemeinen verliefen auch die Norrish-Typ-II-Reaktionen (intramolekularer HAT) von Alkylphenylketonen aus dem  $^3\pi\pi^*$ -Zustand<sup>[3]</sup>. Ketone mit vorwiegend  $^3\pi\pi^*$ -Charakter wiesen auch hier eine deutlich geringere Reaktivität auf<sup>[3]</sup>. Valerophenon wies in Kohlenwasserstoffen gelöst einen  $^3\pi\pi^*$ -Zustand auf, und in Wasser einen  $^3\pi\pi^*$ -Zustand<sup>[3]</sup>.

Hinsichtlich der H-Atom-Donatoren, die ebenfalls einen Einfluss auf die Frage des ablaufenden HAT-Mechanismus haben<sup>[140]</sup>, wird hinsichtlich Acetophenonen Folgendes unterschieden<sup>[98]</sup>:

- Gegenüber bspw. Alkanen und Alkoholen träte der konzertierte radikalische HAT auf<sup>[98]</sup>.
- Gegenüber bspw. tertiären Aminen träte der PET-initiierte HAT auf. Das Auftreten von PET-Schritten hängt allgemein vom Oxidationspotential des Elektronen-Donators ab<sup>[8,98]</sup>. Je exothermer PET-Schritte sind, desto rascher laufen sie ab<sup>[8]</sup>.
- Gegenüber bspw. benzylichen HAT-Donatoren träten *Charge-Transfer* (CT)-unterstützte HATs auf. Der  $^3\pi\pi^*$ -Zustand aromatischer Carbonylverbindungen sei allgemein akzeptiert als die Akzeptorspezies, die HAT-Schritte mit aliphatischen und benzylichen H-Donatoren einginge<sup>[189]</sup>.
- Gegenüber Phenolen wären  $^3\pi\pi^*$ -Zustände in HATs reaktiver, was möglicherweise auf  $\pi\pi^*$ -CT-Zustände zurückgeführt wird<sup>[98,316]</sup>.

Es existieren Hypothesen, die von PET-Schritten auch bei angenommenem  $^3\pi\pi^*$ -Charakter von substituierten angeregten Acetophenon-Chromophoren gegenüber Phenolen aufgrund der elektrochemischen Potentiale ausgehen<sup>[98]</sup>. Dabei wird auch ein Wechsel des Mechanismus zu H-Brücken-unterstützten Exciplex-HATs durch  $^3\pi\pi^*$ -CT-Ketonspezies gegenüber Phenolen diskutiert, und nicht-substituiertes Acetophenon als eine solche via  $^3\pi\pi^*$ -CT reagierende Ketonspezies vermutet, die aber nicht via PET reagiert<sup>[98]</sup>.

Zwar sind Konkurrenzgeschehen zwischen HAT und anderen PCET-Möglichkeiten bei aromatischen Ketonen beschrieben und Gegenstand aktueller Forschung<sup>[42]</sup>, bspw. hinsichtlich Benzophenon<sup>[189]</sup>; dabei wird  $^3\pi\pi^*$ -Zuständen häufig die radikalische HAT-Reaktionsweise und  $^3\pi\pi^*$ -Zuständen die Möglichkeit zur PCET-Reaktionsweise zugeschrieben<sup>[42,190]</sup>. Analog dazu wird hinsichtlich der Ketylradikal-Bildung aus angeregtem Benzophenon vermutet, dass diese Photoreduktion in ACN via des  $^3\pi\pi^*$ -Zustands als HAT verläuft<sup>[189]</sup>. Vergleichsweise könnte bei noch polarerer Solventien mehr  $\pi\pi^*$ -Charakter entstehen, wobei diese  $^3\pi\pi^*$ -Spezies dann via PCET (simultan zum Carbonyl-Sauerstoffatom und zum Phenylring) desaktivierten<sup>[189]</sup>.

Jedoch wird die Reaktionsweise von angeregtem T<sub>1</sub>-Acetophenon (vgl. oben) in älterer und aktueller Literatur meist als konzertierter, rein-radikalischer HAT aufgefasst <sup>[19,24,108,183]</sup>, auch in Acetonitril <sup>[98]</sup>. Ein aktueller Übersichtsartikel nennt radikalische HATs als Reaktionsweg von sowohl <sup>3</sup>nπ\*- als auch <sup>3</sup>ππ\*-Zuständen in Photoreduktionen im Allgemeinen <sup>[24]</sup>.

Hinsichtlich des HAT-Donators war die HAT-Quelle *a priori* ungeklärt. Ob ACP-Enol als ein Phenol-Analogon und Grundzustands-Acetophenon als ein Alkyl-Analogon aufgefasst werden sollte, ist nicht eindeutig. Auch würden aus beiden Donator-Spezies Phenacylradikale durch H-Abgabe gebildet, die also einer vergleichbaren „AcyI“-Mesomeriestabilisierung <sup>[111,160]</sup> unterliegen. Es können durch das experimentelle Ergebnis, dass *de facto* nur ACP-Enol als HAT-Quelle dient, keine Rückschlüsse auf den energetisch tiefsten reagierenden Zustand gezogen werden (<sup>3</sup>nπ\* oder <sup>3</sup>ππ\*), da nicht klar ist, ob ACP-Enol als Phenol-Analogon aufzufassen ist und ob die dortige Beobachtung der reaktiveren Akzeptor-<sup>3</sup>ππ\*-Zustände <sup>[98,316]</sup> auch hier zutrifft.

Fazit: Die meisten Literaturstellen fassen den angeregten T<sub>1</sub>-Acetophenon-Grundkörper in Acetonitril oder in unpolareneren Lösemitteln als klassischen radikalischen HAT-Abstraktor auf. Subsummierend wird deshalb im Rahmen dieser Arbeit, analog zu aktuellen Übersichtsartikeln <sup>[24,157]</sup>, vereinfachend nur die Unterscheidung zwischen radikalischen („klassischen“) HAT <sup>[42,183]</sup> und PET-Schritten <sup>[88,89,98,177,183]</sup> betrachtet (vgl. Fussnote 13 auf S.36), unter Annahme von <sup>3</sup>nπ\*-Reaktivität der angeregten Keton-Chromophore. Nicht betrachtet werden hingegen *Charge-Transfer*-unterstützte HATs, die weiter gefassten PCET-Möglichkeiten und die Unterscheidung zwischen <sup>3</sup>nπ\*- und <sup>3</sup>ππ\*-Zuständen.

Gründe für diese Vereinfachung sind auch, dass zum einen die Einteilung der sich teilweise graduell <sup>[205,317]</sup> unterscheidenden <sup>[21]</sup> Prozesse ein komplexes, aktuelles und relativ neues Forschungsgebiet darstellt <sup>[182,183,315,317,318]</sup> (auch hinsichtlich der Unterscheidung zwischen PCETs und „konventionellen“ PETs <sup>[181]</sup>), und es bestünde aktuell in der Literatur aufgrund der Ähnlichkeiten zwischen „konventionellem“ *Charge-Transfer* (CT)-, PET- und PCET-Geschehen eine gewisse Konfusion hinsichtlich der Begrifflichkeiten <sup>[181]</sup>. Zum anderen ist ein Ergebnis dieser Arbeit, dass andere als radikalische HAT-Schritte als unwahrscheinlich eingestuft werden, aber nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden können. Begriffe bzw. Modelle wie *Charge-Transfer* (CT) <sup>[88,317]</sup>, Exciplexe <sup>[317]</sup>, *Proton-Coupled Charge-Transfer* (PCCT) <sup>[317]</sup>, PCET <sup>[42,181,182,315]</sup>, *Concerted Proton-Electron-Transfer* (CPET) <sup>[97,180,315,319]</sup>, u.a. <sup>[180]</sup>, welche die Phänomene des Teilchen- und Ladungstransfers detaillierter betrachten und unterteilen, liegen außerhalb des Umfangs dieser Arbeit und werden deshalb nicht differenziert.

## 10.2 PET-Abschätzung zur Eingrenzung plausibler PET-Schritte

Abschätzung der Exergonie von etwaigen PET-Schritten: Allgemein kann ein PET ablaufen, wenn eine elektronisch angeregte Spezies auf eine nicht-elektronisch angeregte Spezies trifft<sup>[8]</sup>. Die Freie Enthalpie eines PET in Lösung kann mittels einer Form der *Gibbs Energy of Photoinduced Electron Transfer*-Gleichung (IUPAC-Bezeichnung)<sup>[8,21,89]</sup> (basierend auf Oxidations- und Reduktionspotentialen, die den energetischen Lagen von HOMO und LUMO in Lösung entsprechen, Gleichung 1) näherungsweise berechnet werden. Die Energie der Anregung in den tiefsten angeregten Singulett- oder Triplett-Zustand gibt unabhängig davon, ob der Donator oder der Akzeptor angeregt wird, den Energieeintrag durch die Bestrahlung wieder<sup>[21]</sup>.

$$\Delta G_{PET} = E_{(D^+/D)} - E_{(A/A^-)} - E^{hv} - E_{Coulomb} \quad \text{Gleichung 1}$$

Alternativ können die energetischen Lagen der Grenzorbitale von Donator und Akzeptor mit den für Prozesse in der Gasphase geltenden Ionisierungsenergien (IE, HOMO) und Elektronenaffinitäten (EA, LUMO) approximiert werden (Gleichung 2)<sup>[21,205]</sup>:

$$\Delta G_{PET} = IE_{(D)} - EA_{(A)} - E^{hv} - E_{Coulomb} \quad \text{Gleichung 2}$$

Gemäß Koopman's Theorem kann die LUMO-Lage auch aus der Ionisierungsenergie einer Spezies und ihrer Anregungsenergie  $E^{hv}$  abgeschätzt werden, wenn keine Daten zur Elektronenaffinität vorhanden sind<sup>[21]</sup>. Da keine ausreichenden Daten an in Lösung bestimmten Oxidation- und Reduktionspotentialen vorlagen, wurde zur einfachen Abschätzung der Grenzorbitalenergien der Ketoformen und der Enolformen bzw. jeweils deren angeregten Formen folgendermaßen und analog zur Literatur<sup>[8,21,179]</sup> vorgegangen, obwohl deutliche Abweichungen zu in Lösung bestimmten Werten vorhanden sein können<sup>[8]</sup>.

Auf Basis von Ionisierungsenergien (Gasphase) bzw. HOMO-Energien (Acetophenon<sup>[173,184,185]</sup>, Styrol<sup>[137,173]</sup> und Acetophenon-Enol<sup>[186]</sup>) und von  $S_1$ - und  $T_1$ -Anregungsenergien von Acetophenon<sup>[137]</sup> und Styrol<sup>[137]</sup> wurden die  $S_1$ -LUMO- und  $T_1$ -LUMO-Energien von ACP-Enol durch Nutzung der für das Analogon Styrol beschriebenen energetischen Abstände der  $S_0$ -,  $S_1$ - und  $T_1$ -Lagen approximiert (blau markiert in Abbildung 129). Dabei wurde näherungsweise angenommen, dass sowohl die  $S_1$ -LUMO-Energie von ACP-Enol als auch der energetische Abstand zwischen  $S_1$ -LUMO und  $T_1$ -LUMO von ACP-Enol dem Styrol-Fall entspricht. Für Butyrophenon wird angenommen, dass das hinsichtlich Acetophenon Beschriebene entsprechend gilt (Näherung). Der Coulomb'sche Term  $E_{Coulomb}$  (elektrostatische Anziehungsenergie durch Ionenbildung<sup>[8]</sup> und Ladungsseparierung<sup>[89]</sup>) beträgt etwa -0,06 eV in Acetonitril<sup>[8,89,179,187]</sup> und beinhaltet auch die durch Wechselwirkung mit dem Lösemittel bedingten Effekte<sup>[8,93,187]</sup>. Er wird bei einem PET in Acetonitril zwischen *trans*-Stilben und 9,10-Dicyanoanthracen als exotherm<sup>[8]</sup> beschrieben, weshalb dieser Wert von -0,06 eV auch hier näherungsweise genutzt sei, obwohl das Vorzeichen und der Wert des Coulomb-Terms stark systemabhängig sind<sup>[89]</sup>. Hinsichtlich des initialen Elektron-Transfers (vor der Ladungsseparierung durch Solvens-Moleküle) wird berichtet, dass der Coulomb-Beitrag eine Stabilisierung von mehr als 1 eV bewirken kann, auch in polaren Lösemitteln<sup>[320]</sup>. Da der Coulomb-Beitrag allgemein bzw. im weiteren PET-Reaktionsverlauf typischerweise klein sei (< 0,1 eV)<sup>[89]</sup>, wird hier vereinfachend angenommen, dass im PET-Fall zwischen einem angeregten und einem Grundzustands-Keton im günstigsten Fall eine schwache Triebkraft bzw. Exothermie besteht, die vereinfachend mit -0,06 eV beziffert sei.

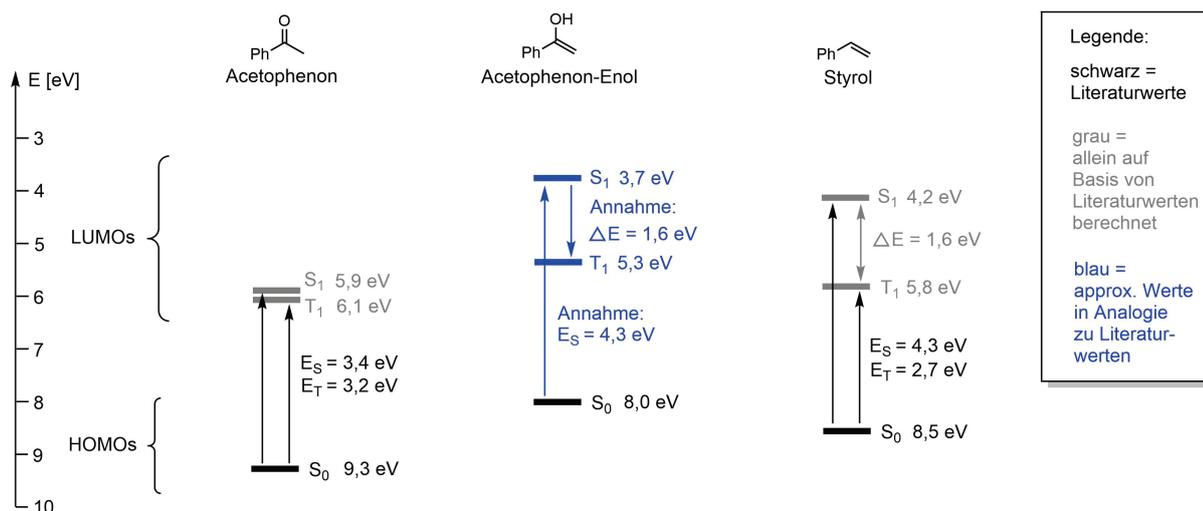


Abbildung 129: Graphische Darstellung der Abschätzung der Grenzorbitallagen von Acetophenon, Styrol und Acetophenon-Enol. <sup>[137,173,184–186]</sup> (Erläuterungen im Fließtext.)

Somit resultieren die in Abbildung 130 gezeigten SET-Übergänge, die im Rahmen der Abschätzung als möglich angenommen werden. Ergänzungen erfolgen im Anschluss.

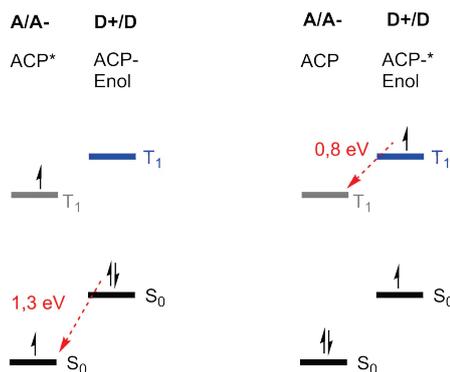


Abbildung 130: Graphische Darstellung der PET-Abschätzung bzw. PET-Exergonien anhand der abgeleiteten Grenzorbitallagen von Acetophenon und Acetophenon-Enol. Erläuterungen im Fließtext, vgl. auch Abbildung 129. Notation in Anlehnung an <sup>[8,17,21,89]</sup>.

- Es wurde kein Aufeinandertreffen von zwei angeregten Molekülen betrachtet, da angeregte Moleküle vorher auf die in deutlich höheren Konzentrationen anwesenden Grundzustands-Ketoformen treffen sollten.
- Beim Aufeinandertreffen von  $T_1$ -Ketoformen und Grundzustands-ACP-Enol könnte Konkurrenz zwischen Energietransfer (ca. 0,5 eV) und PET (ca. 1,3 eV) bestehen <sup>[205]</sup>. Das bedeutet, dass ein PET (im Rahmen der Näherung) gegenüber einer Sensibilisierung von ACP-Enol begünstigt sein könnte. Nach dem Energietransfer zu ACP-Enol und innerer Konversion bzw. Relaxation <sup>[17]</sup> wäre kein effizienter Rück-Energietransfer auf ein Grundzustands-Keton mehr möglich, jedoch noch immer ein PET.

Betrachtung zu etwaigen PETs zwischen angeregten Ketonen und Grundzustands-Ketonen: Aufgrund der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs erscheint es zunächst wenig plausibel, dass Acetophenone leicht Radikal-Kationen via PET bilden können. Ein PET zwischen einem T<sub>1</sub>-Keton und einem Grundzustands-Keton würde keiner exergonen Triebkraft<sup>[177]</sup> unterliegen, außer möglicherweise durch die Stabilisierung gebildeter Radikal-Ionen durch das relativ polare Lösemittel Acetonitril<sup>[88]</sup> bzw. durch Coulomb-Beiträge<sup>[17,88]</sup>.

Exciplexe sind supramolekulare<sup>[8]</sup> Komplexe aus zwei verschiedenen Molekülen, wobei eine Spezies im photochemisch angeregten Zustand vorliegt; als Excimere werden entsprechende Komplexe aus zwei gleichen Molekülen bezeichnet, wobei eines im photochemisch angeregten Zustand vorliegt<sup>[8,17,20,21]</sup>. PET Schritte sind häufig beschrieben als von Exciplexen ausgehend<sup>[178]</sup>, die *Charge-Transfer*-Anteile aufweisen<sup>[88]</sup>, welche unterschiedlich stark ausgeprägt sein können<sup>[88,178]</sup>. Je ausgeprägter sie (als „Vorstufe des PET“) sind, desto leichter würde ein PET auftreten<sup>[88,178]</sup>. Im Grenzfall kann ein sehr hoher *Charge-Transfer*-Anteil einem Kontaktionenpaar entsprechen<sup>[88,178]</sup>, das danach via Stabilisierung durch polare Solvens-Moleküle<sup>[88]</sup> sukzessive rasch in ein *Solvens-Separated Ion Pair* (SSIP) bzw. *Free Radical Ion Pair* (FRIP) getrennt wird<sup>[178]</sup>. Der *Charge-Transfer*-Charakter eines Exciplexes kann mittels der Weller'schen Theorie des Elektron-Transfers abgeschätzt werden<sup>[172]</sup>. Stark-exergone PETs können auch ohne vorherige Exciplexbildung auftreten, so dass direkt SSIPs gebildet werden<sup>[178]</sup>. Excimere hingegen hätten inhärent nur eine geringe Polarisierung bzw. einen geringen *Charge-Transfer*-Anteil zu eigen<sup>[8]</sup>. Sollte unerwarteterweise dennoch ein PET zwischen angeregten Keton und einem Grundzustands-Keton auftreten, vermutlich von einem vorher gebildeten Excimer ausgehend (da nicht im exergonen Bereich für den PET liegend<sup>[178]</sup>), so würde aufgrund der fehlenden Triebkraft vermutlich rasch ein (desaktivierender) Elektron-Rück-Transfer<sup>[172,188,205]</sup> ablaufen. Außerdem sollte ein PET aus diesem Grund langsamer als diffusionskontrolliert geschehen<sup>[177]</sup>, und zwar in Konkurrenz zum Energietransfer<sup>[87,178]</sup> (vgl. Schema 38 auf S.248) und zur  $\alpha$ -C-H-Abstraktion via radikalischem („einstufig“<sup>[178]</sup>) HAT<sup>[17,18,23,91,111,121,122,135,210]</sup>.

Außerdem seien in der Literatur laut Mattay (Stand 1989) nur wenige Fälle des Agierens von Ketonen als Elektronen-Donatoren, und zwar gegenüber elektronenarmen Alkenen in photoinduzierten *Charge-Transfers*, beschrieben<sup>[177]</sup>. Auch wird Keton-Radikal-Kation-Bildung via PET gegenüber einem Pyryliumsalz erwähnt<sup>[321]</sup>. Typischerweise reagierten Ketone als Elektronen-Akzeptoren in PET-Geschehnissen<sup>[8,92,177]</sup>. Hinsichtlich Acetophenon als Elektron-Akzeptor sind in der gesichteten Literatur elektrochemische Reduktionspotentiale beschrieben<sup>[42,137,322,323]</sup>, aber keine hinsichtlich der Oxidation bzw. als Elektronendonator. Acetophenon-Radikal-Kationen sind in der gesichteten Literatur genannt als durch andere Methoden erzeugt<sup>[324–326]</sup> als durch die Bestrahlung des Ketons in Lösung mit UV-Licht ohne Reaktionspartner (siehe hierzu die genannte exemplarische Literatur). Es wurden bei der Recherche keine Literaturstellen gefunden, die einen PET innerhalb eines Keton-Excimers beschreiben. Schließlich konnten im Rahmen dieser Arbeit experimentell keine Hinweise auf ein hauptsächliches Ablaufen der 1,2-Dibenzoyl-ethan-Bildung via Keton-Radikal-Kationen gefunden werden: Keton-Radikal-Kationen könnten vermutlich durch Protonenabgabe Phenacylradikale bilden, jedoch wurde experimentell kein Einbau von exogenem Acetophenon (vgl. S.85 ff.) und keine oder kaum Bildung substituierter 1,2-Dibenzoyl-ethane (vgl. S.84) gefunden.

Fazit: Zwar wurde bei den Recherchen im Rahmen dieser Arbeit keine Quelle gefunden, die einen PET zwischen T<sub>1</sub>-Acetophenon und Grundzustands-Acetophenon in einem Excimer bzw. Stoßkomplex

(*Collision Complex*)<sup>[88,178]</sup> bzw. Begegnungskomplex (*Encounter Complex*)<sup>[88]</sup> kategorisch ausschließt. Dennoch wird das Auftreten von Keton-Radikal-Kationen auf diesem Weg aufgrund der genannten Gründe als sehr unwahrscheinlich erachtet und nicht in die Überlegungen bzw. Bildungswege dieser Arbeit einbezogen.

Zu den vermuteten Konzentrationsbereichen der Spezies: Ist das ausreichend häufige Aufeinandertreffen der Reaktionspartner plausibel? Es ist beschrieben, dass ACP-Enol zum einen auf der Sekundenskala<sup>[94]</sup> bzw. auf der Minutenskala<sup>[7]</sup> thermisch unkatalysiert ketonisiert. Zum anderen sollte ACP-Enol, als 1-Hydroxystyrol aufgefasst, sensibilisiert anregbar sein durch T<sub>1</sub>-ACP-Grundkörper (E<sub>T</sub>(Styrol) = 258 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[137]</sup>; E<sub>T</sub>(ACP) = 310 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[137]</sup>). Deshalb wird angenommen, dass GZ-Ketone auf angeregte T<sub>1</sub>-Enole und dass GZ-Enole auf angeregte T<sub>1</sub>-Ketone treffen. Eine ACP-Enol-Radikal-Anion-Bildung wird ausgeschlossen, da das Treffen zweier T<sub>1</sub>-Enol-Spezies unwahrscheinlich ist, und da außerdem sinngemäß ähnliches zutreffen sollte wie bei der PET-Überlegung zwischen zwei gleichen Molekülen (vorherige Seite) diskutiert.

Zu nur „weitervermittelnden“ Schritten: Führt der betrachtete Schritt oder die betrachtete Spezies nur zu einem „Weitervermitteln“ der angeregten Situation, ohne dass dadurch eine „neue Spezies“ entsteht? Dies könnte möglicherweise zutreffen bei den als anwesend zu unterstellenden substituierten Benzylalkoholen (Pinakole, 1-Phenylcyclobutanol). Allgemein wird beschrieben, dass nicht-bindende Elektronen an einem Heteroatom als Elektrophor bzw. Elektron-Donator wirken und Radikal-Kationen bilden können<sup>[188]</sup>. Bei Amininen als Analoga geringerer Elektronegativität sind PETs zu erwarten<sup>[8,19]</sup>. Alkohole hätten zwar (relativ zu Amininen) hohe Ionisierungspotentiale<sup>[8]</sup>, könnten im Allgemeinen jedoch als Elektron-Donatoren gegenüber angeregten Ketonen fungieren<sup>[179]</sup>. Benzylalkohol weist eine HOMO-Energie von ca. 8,3 eV in der Gasphase auf<sup>[173]</sup>, was ca. 1 eV oberhalb des ACP-HOMOs in der Gasphase<sup>[173]</sup> liegt. Es bleibt jedoch spekulativ, ob die im System anwesenden substituierten benzyllischen Alkohole PETs zu angeregten Ketoformen vollziehen können, auch da sie keine benzyllischen Wasserstoffatome aufweisen. Das Auftreten solcher PETs würde jedoch vermutlich nur einem „Weiterreichen“ der radikal-kationischen Situation (in Folgeschritten) entsprechen. Deshalb wird diese Möglichkeit vernachlässigt.

### 10.3 Literaturinformationen zu kinetischen Daten und vorgenommene Abschätzungen zu betrachteten Schritten im Butyrophenon-System

Vor dem Hintergrund des untersuchten intermolekularen Photoprodukt-Bildungsgeschehens im Butyrophenon-System durch radikalische, „klassische“ H-Atom-Transfer (vgl. die Fussnote auf S.36) wurde ein Vergleich mit Literaturinformationen vorgenommen. Dazu wurden Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten auf Basis von Literaturdaten und von experimentellen Aspekten abgeschätzt. Die Betrachtung ist in Schema 38 graphisch dargestellt, zusammen mit den eingeflossenen Näherungen und Annahmen. Literaturinformationen und Überlegungen zu verschiedenen Aspekten sind außerdem im Folgenden stichpunkthaft aufgeführt.

#### Anregung und Folgeprozesse:

Absorption eines Photons: Dauer ca.  $10^{-15}$  s <sup>[17,21,235]</sup>

Schwingungsrelaxation allgemein: Dauer ca.  $10^{-12}$ - $10^{-14}$  s <sup>[8,17]</sup>

IC bei organischen Molekülen: Dauer ca.  $10^{12}$  s<sup>-1</sup> <sup>[21]</sup>

ISC bei Acetophenon (Bildung von als 1,2-Biradikal aufgefassten T<sub>1</sub>-Spezies): Dauer  $10^{11}$ - $10^{12}$  s<sup>-1</sup> <sup>[8]</sup>

#### Norrish-Typ-II-Prozess:

Intramolekularer HAT bei Butyrophenon-1,2-Biradikalen: Dauer ca.  $10^7$  s<sup>-1</sup> <sup>[8,21]</sup>

Intramolekularer HAT bei Valerophenon-1,2-Biradikalen: Dauer ca.  $10^8$  s<sup>-1</sup> <sup>[8]</sup>

Lebenszeit von dadurch gebildeten Keton-1,4-Biradikalen: typischerweise zwischen  $10^{-8}$ - $10^{-7}$  s <sup>[8,235]</sup>

Fragmentierung des Butyrophenon-1,4-Biradikals: Dauer ca.  $10^{-7}$  s <sup>[19]</sup>

Vergleichsweise: Zerfallsrate von T<sub>1</sub>-Acetophenon in Abwesenheit eines Reaktionspartners: ca.  $10^4$  s<sup>-1</sup> <sup>[8]</sup>

#### Unkatalysierte thermische Tautomerie von Acetophenon-Enol:

Ketonisierung in ACN:  $k = 0,18$  s<sup>-1</sup> (angegeben in dieser Einheit) <sup>[94]</sup>

Ketonisierung in trockenem ACN: Im Minutenbereich <sup>[7]</sup>

#### Intermolekulares Reaktionsgeschehen:

Entkommen von Radikalpaaren aus dem Solvenskäfig: Dauer ca.  $10^{-10}$  s <sup>[8]</sup>

Diffusion in Acetonitril:  $k = 1,9 \times 10^{10}$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> (Angabe in dieser Einheit) <sup>[8]</sup>

T<sub>1</sub>-Energien von Butyrophenon ( $E_T = 312,8$  kJ mol<sup>-1</sup> <sup>[21]</sup>) und Acetophenon ( $E_T = 310,2$  kJ mol<sup>-1</sup> <sup>[21]</sup>)

Energietransfer verläuft ab  $\Delta E_T =$  ca.  $10$ - $15$  kJ mol<sup>-1</sup> typischerweise diffusionskontrolliert <sup>[21]</sup>

Abschätzung der Energietransfer-Geschwindigkeitskonstanten nach Sandros <sup>[19,87]</sup>

#### Intermolekulare HATs durch Keton-1,2-Biradikale als Akzeptoren:

Geschwindigkeitskonstanten von intermolekularen HAT zu Benzophenon-1,2-Biradikal-Akzeptoren:

$k =$  ca.  $10^1$ - $10^{8,5}$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, je nach Donator-Qualität <sup>[21]</sup>.

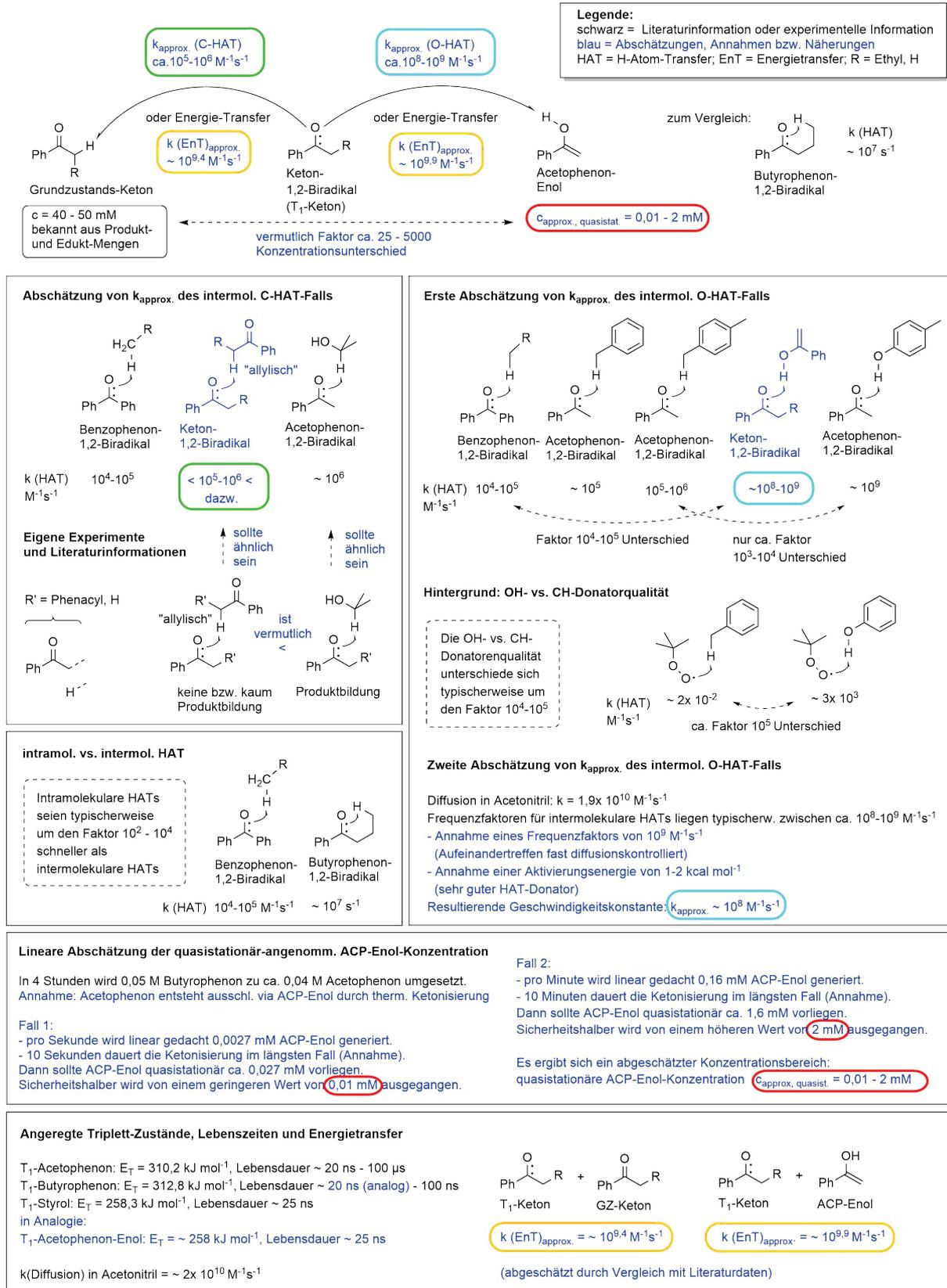
Benzophenon-1,2-Biradikal-Akzeptoren gegenüber relativ guten HAT-Donatoren (bspw. 2-Propanol oder Benzhydrol):  $k =$  ca.  $10^6$ - $10^7$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> <sup>[21]</sup>.

H-Atom-Abstraktion durch ACP-1,2-Biradikal-Akzeptoren in 2-Propanol:  $k = 10^6$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> <sup>[8]</sup>.

In Benzol sei die *rate constant* mit  $k = 2 \times 10^6$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> doppelt so groß <sup>[8]</sup>.

Ein *state-switch* ( $\pi\pi^*$ -Situation als energetisch tiefster angeregter Zustand mit  $k(\text{HAT}) = 10^3$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> <sup>[8,19,76,107,190]</sup> kann bei substituierten Acetophenonen oder in polaren Lösemitteln relevant sein <sup>[8,98]</sup>. Die HAT-Reaktivität von Acetophenon wird als vorwiegend aus dem dann geringer-populierten  $n\pi^*$ -Niveau ablaufend angesehen <sup>[8,190]</sup>

(vgl. auch S.120 und S.241). In *para*-Methylphenol-Anwesenheit (guter HAT-Donator) wird eine *rate constant* von  $k = 1,1 \times 10^9$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> bei Reaktion eines <sup>3</sup> $\pi\pi^*$ -Acetophenon-Zustands in Acetonitril berichtet <sup>[98]</sup>.



Intermolekularer HAT zwischen Keton-1,2-Biradikal (Akzeptor) und Acetophenon-Enol (Donator):

Hinsichtlich der HAT-Donator-Qualität wird berichtet<sup>[97,98]</sup>, dass O-H-Bindungen besser radikalisch abstrahierbar seien als C-H-Bindungen, und dabei von einem Faktor von  $10^5$  (bzw.  $10^4$  bei Einbezug von Bindungsdissoziationsenergien) ausgegangen werden kann, was am Beispiel des Vergleichs zwischen Phenol vs. Toluol als HAT-Donatoren angeführt wird<sup>[97]</sup>. Da keine HAT-Daten für ACP-Enol als Donator (gegenüber angeregten aromatischen Ketonen als Akzeptoren) gefunden wurden, wird abschätzungsweise angenommen, dass ACP-Enol wie *para*-Methylphenol ebenfalls (gegenüber ACP-1,2-Biradikal-Akzeptoren) eine HAT-*rate constant* von  $k = \text{ca. } 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[98]</sup> aufweist. Dies wird begründet durch: 1.) Typischerweise sind *rate constants* von intermolekularen HATs zwei-vier Zehnerpotenzen kleiner als die von intramolekularen HATs<sup>[21]</sup>. 2.) Angeregtes Benzophenon abstrahiert intermolekular ein H-Atom aus einer endständigen Methylgruppe mit  $k = \text{ca. } 10^4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[8]</sup>. 3.) Der literaturbekannte Faktor  $10^4 \cdot 10^5$ <sup>[97]</sup> beim Vergleich zwischen C-H- und O-H-Donatoren kann hinzugerechnet werden. 4.) Frequenzfaktoren für intermolekulare HAT liegen typischerweise zwischen  $10^8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[8]</sup>. Bei Annahme eines Frequenzfaktors von  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und einer Aktivierungsenergie von 1-2 kcal mol<sup>-1</sup> (da ein sehr guter HAT-Donator vorliegen würde)<sup>[8]</sup> ergäbe sich eine *rate constant* von ca.  $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Intermolekularer HAT zwischen Keton-1,2-Biradikal (Akzeptor) und Grundzustands-Keton (Donator):

Zwei „C-H-Bindung-Donator-Benchmarks“ seien betrachtet: Angeregtes Benzophenon abstrahiert ein H-Atom aus einer endständigen Methylgruppe (als „relativ schlechtem HAT-Donator“) mit  $k = \text{ca. } 10^4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[8]</sup>. ACP-1,2-Biradikale, in 2-Propanol gelöst, vollziehen HAT gegenüber 2-Propanol (als „relativ gutem HAT-Donator“, photoreduktive Bedingungen<sup>[21]</sup>) mit  $k = 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[8]</sup>.

Es wird davon ausgegangen, dass die  $\alpha$ -C-H-Abstrahierbarkeit zwischen diesen Fällen liegt, da sie einem C-H-Alkyl-Fall entspricht, der jedoch durch die  $\alpha$ -Position zur Carbonylgruppe etwas besser radikalisch abstrahierbar sein sollte<sup>[111]</sup>.

Die Einbauexperimente isotopenmarkierter Spezies zeigen, dass ACP-Enol ein deutlich besserer HAT-Donator ist als Grundzustands-Ketone (vgl. S.85 ff.). Dennoch tritt auch eine geringe 1,2-Dibenzoylathan-Bildung via Nebenbildungswege auf, wozu vermutlich die  $\alpha$ -C-H-Abstraktion von Grundzustands-Ketonen zählt (vgl. S.71 ff.). Auch die Umsetzung von 1,2-Dibenzoylathan in Anwesenheit von 2-Propanol weist (aufgrund der dortigen beobachteten Produktbildung) im Vergleich zur Bestrahlung von 1,2-Dibenzoylathan in Abwesenheit von 2-Propanol (aufgrund der näherungsweise ausbleibenden Produktbildung) darauf hin, dass 2-Propanol ein besserer HAT-Donator ist als die Grundzustands-Ketone.

Rekombinationsreaktionen:

Ein typischer Konzentrationsbereich von Radikal-Spezies, die diffusionskontrolliert abreagieren durch Rekombination untereinander, würde sich auf ca.  $10^{-8} \text{ M}$ <sup>[53]</sup> belaufen.

Allgemein wird für Radikal-Rekombinationen (und auch Radikal-Disproportionierungen) die *rate-constant*-Größenordnung von ca.  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  genannt<sup>[53]</sup>.

*Rate constants* der Rekombination von Ketylradikalen sind beschrieben als zwischen  $10^7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  liegend<sup>[21,53,143]</sup>. Im Benzophenon-System würde die Dimerisierungskonstante zweier Benzophenon-Ketylradikale bspw. ca.  $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[21]</sup> betragen. Möglicherweise ist die Ketylradikal-Rekombination also langsamer als die PAR-Rekombination.

Addition von Phenacylradikalen (PAR) an Doppelbindungen:<sup>[150]</sup>

Die Addition von PAR an die Doppelbindung von 1,1-Diphenylethen, als sterisch gehinderteres und weniger elektronenreiches Olefin als Acetophenon-Enol, sei in Acetonitril mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $k = 1,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[113]</sup> verbunden. Dieser Wert kann näherungsweise zur Abschätzung der Addition von PAR an ACP-Enol angenommen werden.

HATs von Ketylradikalen zu Grundzustands-Ketonen („Ketylradikal-Transfer“):

HATs von Ketylradikalen zu Grundzustands-Ketonen<sup>[8,21,25,59,62,64–67,113]</sup> sind beim Benzophenon-System als mit *rate constants* von  $k = \text{ca. } 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[8]</sup> bzw. von  $k = 3,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[25]</sup> beziffert. Das ist deutlich langsamer als die *rate constants* der Radikalreaktionen zwischen  $10^6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bzw.  $\text{s}^{-1}$  (*vide supra*). Die höchstkonzentriertesten anwesenden Spezies sind die Grundzustands-Ketone (Butyrophenon, Acetophenon, und

1,2-Dibenzoylethan). Deshalb ist es konzentrationsbedingt plausibel, dass Ketylradikal-Transfer zu Grundzustands-Ketonen auftreten. Dies geschieht in Konkurrenz zur Rekombination zu Pinakolen <sup>[21]</sup>.

Denkbare HATs zu PAR als Akzeptoren:

HATs durch ACP-1,2-Biradikal-Akzeptoren gegenüber 2-Propanol:  $k = 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  <sup>[8]</sup>.

HATs durch PAR-Akzeptoren gegenüber 2-Propanol:  $k = 4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  <sup>[113]</sup>.

Der Vergleich beider *rate constants* lässt die Abschätzung zu, dass die HAT-Abstraktor-Fähigkeit der PAR ca. zwei-drei Größenordnungen geringer ist als jene der 1,2-Biradikale. Vermutlich stellt der HAT zwischen ACP-Enol und PAR einen in nur geringem Ausmaß ablaufenden Nebenbildungsweg von Acetophenon dar.

Ketylradikale sollten ebenfalls gute HAT-Donatoren in stark exothermen Schritten sein <sup>[113]</sup>. Unter der Annahme, dass Ketylradikale ähnlich gute HAT-Donatoren sind wie ACP-Enol-Intermediate, sollten sie jedoch von PAR konzentrationsbedingt seltener angetroffen werden als ACP-Enol, so dass die Ketylradikal-HAT-Donatoren im Vergleich zu den ACP-Enol-HAT-Donatoren gegenüber PAR vernachlässigbar erscheinen. Außerdem wird in der Literatur beschrieben, dass Alkylreste aufweisende Ketylradikale vermutlich v.a. via C-HAT als HAT-Donatoren reagieren <sup>[23,57-59]</sup> (vgl. Weg 11 auf S.25).

## 10.4 Daten in tabellarischer Form

Nr.	Ansatz	t (hv) [min]	Aceto- phenon	1-Phenyl- cyclo- butanol	ACP-Pinakol Fraktion 1	Butyro- phenon	1,2-Dibenzoyl- ethan	ACP-Pinakol Fraktion 2
<b>Präparative Butyrophenon-Ansätze der Clusteranalyse</b>								
1	A18-04-18	0	0	0	0	37379	0	0
		30	20881	3472	26	18332	16	10
		60	24302	4884	241	5088	690	189
		90	24534	5190	542	646	1404	533
		120	24216	4886	680	0	1647	664
		180	24716	5175	840	0	1787	823
		240	24650	5126	905	0	1746	878
2	A17-04-18	0	0	0	0	37379	0	Int. St. hier
		30	15967	2099	15	12133	0	Int. St. hier
		60	21429	3783	237	8905	1068	Int. St. hier
		90	21642	3849	443	3218	1563	Int. St. hier
		120	22248	4328	733	669	2336	Int. St. hier
		180	21880	4189	1017	0	2791	Int. St. hier
		240	22079	3974	982	0	2602	Int. St. hier
3	A07-06-18	0	0	0	0	36385	0	0
		10	9328	951	0	34159	0	0
		20	13948	1571	0	28487	400	0
		30	17260	2271	0	26067	895	0
		60	20331	3042	60	21829	1345	55
		90	22197	3595	158	16361	1626	120
		120	23549	4017	276	11323	2064	266
		180	24724	4652	676	3254	3021	635
		240	24330	5109	1137	0	4268	1093
		300	24483	5153	1252	0	4528	1221
4	A10-07-18	0	0	0	0	37239	0	0
		30	11280	1438	34	30529	1263	0
		60	15052	2185	86	25441	3236	30
		90	17889	3207	221	19577	4328	122
		120	20003	3990	473	13368	5449	463
		180	20928	4772	1205	2435	7477	1138
		240	20776	5081	2159	0	9391	2197
		300	19985	5040	2718	0	9487	2750
		360	19829	5080	2943	0	9597	3004
		420	19565	5069	3095	0	9479	3161
5	A06-07-18	0	0	0	0	37000	0	0
		255	16870	2665	132	21600	2138	136

Nr.	Ansatz	t (hv) [min]	Aceto- phenon	1-Phenyl- cyclo- butanol	ACP-Pinakol Fraktion 1	Butyro- phenon	1,2-Dibenzoyl- ethan	ACP-Pinakol Fraktion 2
<b>Mikromaßstabs-Butyrophenon-Ansätze der Clusteranalyse</b>								
6	A09-07-18-3	0	0	0	0	36817	0	0
		10	14623	2283	85	22691	2659	5
		20	17014	3236	105	15347	4059	49
		30	17621	3793	271	9450	5513	235
7	A09-07-18-2	0	0	0	0	36817	0	0
		10	11089	1467	0	28657	1810	0
		20	13615	2030	37	25680	2564	0
		30	15254	2480	38	22393	3595	91
8	A02-07-18	0	0	0	0	37729	0	0
		10	24379	5326	516	956	1130	484
		20	24381	5520	1201	0	2505	1196
		30	24804	5768	1485	0	2694	1470
		40	23995	5397	1626	0	2681	1663
		50	23738	5288	1818	0	2771	1867
		60	23372	5104	1965	0	2808	2031
9	A03-07-18-3	0	0	0	0	36170	0	0
		5	5860	566	0	32138	1586	0
		10	8499	920	0	31382	1826	0
		15	9900	1166	0	30320	2064	0
		20	11157	1358	0	29031	2082	0
		25	12557	1724	0	28226	2550	0
		30	13138	1881	0	26545	2709	0
10	A17-07-18	0	0	0	0	36817	0	0
		10	12625	1846	0	20886	2375	0
		60	16431	4953	2430	0	11756	2433
11	A04-06-18	0	0	0	0	36773	0	0
		5	17249	2544	61	26589	2365	74
		10	19488	3287	173	20633	3235	122
		30	21369	4970	1810	877	7800	1837
		60	19451	5549	3282	0	10143	3525
12	A18-07-18	0	0	0	0	36773	0	0
		30	14240	2252	90	23465	3521	25
		60	16620	3570	302	13549	6203	235
		90	16254	4325	965	4640	9149	819
		120	13857	4780	2200	427	13035	2145
13	A18-07-18	0	0	0	0	36773	0	0
		15	13074	1845	83	25164	2384	25
		35	17044	3297	249	15713	4856	179
		45	18136	4019	638	10202	6462	517
		60	18213	4626	1326	2715	8701	1222
		90	16326	4739	2755	0	11642	2785

Nr.	Ansatz	t (hv) [min]	Aceto- phenon	1-Phenyl- cyclo- butanol	ACP-Pinakol Fraktion 1	Butyro- phenon	1,2-Dibenzoyl- ethan	ACP-Pinakol Fraktion 2
<b>Mikromaßstabs-Butyrophenon-Ansätze der Clusteranalyse</b>								
14	A18-07-18	0	0	0	0	36773	0	0
		15	14679	2288	94	21167	2810	92
		30	18030	3594	561	10017	4870	470
		45	19230	4693	1628	1048	8015	1545
		60	19211	5154	2915	0	10563	2928
15	A20-07-18	0	0	0	0	32442	0	0
		15	20749	3705	329	7446	1106	250
		30	21314	4382	1052	739	3048	990
		45	20433	4520	1974	0	5183	2000
		60	20311	4523	2203	0	5327	2238
		75	19994	4438	2334	0	5306	2395
		90	19623	4386	2471	0	5293	2540
16	A17-07-18	0	0	0	0	36817	0	0
		30	20442	4691	1200	3302	5391	1141
		60	19363	5035	2794	0	9251	2829
		90	18853	4938	3037	0	9205	3102
17	A09-07-18-1	0	0	0	0	36817	0	0
		30	16941	3616	247	12928	5376	181
		60	14548	4411	1896	0	10471	1795
		90	10994	4294	3195	0	12014	3291
18	A11-07-18	0	0	0	0	36773	0	0
		5	10177	1253	0	30402	1602	0
		15	15422	2531	59	24371	3238	44
		25	17119	3209	223	17049	4603	163
		30	17290	3469	326	13129	5095	267
19	A11-07-18	0	0	0	0	36773	0	0
		5	9505	1120	0	29867	1558	0
		15	15465	2488	41	23553	3146	72
		25	17694	3276	181	20393	4053	112
		30	18619	3630	326	15232	4843	259
20	A03-07-18-2	0	0	0	0	36170	0	0
		30	13685	2024	56	24088	3018	85
		60	17092	3274	230	15406	5554	200
		90	18733	4344	688	4487	8303	664
21	A03-07-18-1	0	0	0	0	36170	0	0
		30	14113	2228	61	21273	2236	75
		60	18378	4021	452	9380	4347	432
		90	17559	4629	2005	0	8254	1996

Tabelle 33 (dreiseitig): Experimentelle Daten der in der Clusteranalyse (vgl. S.62) gezeigten Ansätze.

Alle Werte sind in den Einheit [mV s] bzw. [AU] angegeben. Bei Eintrag 2 war die zweite ACP-Pinakol-Fraktion durch einen internen Standard verdeckt.

Ansätze / Experimente	Konz. [M]	Lichtquellen
<b>Konzentrationsabhängigkeit</b>		
BTP c=0,5M 120Min UVB (1:100)	0,5	2x UVB neu
BTP 15 Min UVB c=0,05M (1:10)	0,05	2x UVB neu
BTP c=0,005M 15 Min UVB 20°C (1:10)	0,005	2x UVB neu
BTP c=0,0005M 5Min UVB unverdünnt	0,0005	2x UVB neu
<b>Wassergehalt</b>		
„Wasserfreier Ansatz“	0,05	2x UVA-LED alt (HI)
Gemisch aus 1 ACN zu 1 H <sub>2</sub> O (v/v)	0,05	2x UVA-LED alt (HI)
<b>Bestrahlung von 1,2-Dibenzoylethan</b>		
Dimer 180 Min UVB c=0,05M (1:10)	0,05	2x UVB neu
Dimer 180 Min UVC c=0,05M (1:10)	0,05	2x UVC
<b>Propiophenon-Experimente</b>		
PRP-A30-05-18, Reihe E	0,05	2x UVA-LED neu (HI)
BTP-PRP-A30-05-18, Reihe F	beide 0,05	2x UVA-LED neu (HI)
<b>Umsetzung subst. 1,2-Dibenzoylethane</b>		
A15-06-18 (vom PbO <sub>2</sub> -A05-06-18), Reihe A	grob 0,01	2x UVA-LED neu (HI)
A28-06-18 (vom PbO <sub>2</sub> -A05-06-18), Reihe J	grob 0,01	2x UVA-LED neu (HI)
A11-07-18-Gem. Dim. (vom A22-06-18), Reihe O	grob 0,01	2x UVA-LED neu (HI)
<b>Einbau-Experimente</b>		
Nr. 1 ) BTP + 2-( <sup>13</sup> C)-ACP (A09-05-18)	0,05 beide	2x UVA-LED neu (HI)
Nr. 2 ) BTP + 1-(Phenyl-D <sub>5</sub> )-ACP (A23-06-18, Reihe H)	0,05 und 0,1	2x UVA-LED neu (HI)
Nr. 3a ) BTP + 1-(Phenyl-D <sub>5</sub> )-PRP (A11-07-18, Reihe T)	0,05 und 0,1	2x UVA-LED neu (HI)
Nr. 3 b) BTP + 1-(Phenyl-D <sub>5</sub> )-PRP (A11-07-18, GP-T-2)	0,05 und 0,1	4x UVB neu + Reflektor
Nr. 4 ) ATP + 2-( <sup>13</sup> C)-ACP (A01-06-18, Reihe G)	0,025 beide	2x UVA-LED neu (HI)
<b>LAT-Experimente</b>		
BTP-A16-07-18	0,05	1x UVA-LED neu (HI) +Refl.
ACP-A16-07-18	0,05	1x UVA-LED neu (HI) +Refl.
A11-07-18 Eintrag 18 der Clusteranalyse	0,05	4x neue UVB
A11-07-18 Eintrag 19 der Clusteranalyse	0,05	4x neue UVB
<b>Acetophenon-Ansätze</b>		
ACP-A10-5-17	0,05	2x UVA-LED alt und 4x UVB-R.
ACP-A19-04-18	0,05	2x UVA-LED alt (HI)
ACP-A10-03-18	0,05	2x UVA-LED alt (HI)
ACP-A10-04-18	0,05	2x UVA-LED alt (HI)
ACP-Reihe G	0,05	2x UVA-LED alt (HI)
ACP-Reihe Q	0,05	2x UVA-LED neu (HI)
ACP-A13-07-18-1	0,05	1x UVA-LED alt (HI)+Refl.
ACP-A13-07-18-2	0,05	2x UVA-LED alt (HI)+Refl.+IS
ACP 0,03M	0,03	2x UVA-LED alt (HI)
<b>Tetralon-Zusatz-Experiment</b>		
ACP 0,03M und α-Tetralon	0,03	2x UVA-LED alt (HI)
<b>Butyrophenon-System</b>		
BTP 0,05M (A30-5-18)	0,05	2x UVA-LED alt (HI)
Eintrag 11 BTP 0,05M (A04-06-18)	0,05	2x UVA-LED alt (HI)
<b>Aromatische Analoga</b>		
Valerophenon (A03-07-17)	0,05	2x UVA-LED alt und 4x UVB-R.
Hexanophenon (A06-07-17)	0,05	2x UVA-LED alt (HI)
Octanophenon (A06-07-17)	0,05	2x UVA-LED alt (HI)

Ansätze / Experimente	Gefäß	Vol. [mL]	Setup	t (hv)	Spezifika
<b>Konzentrationsabhängigkeit</b>					
BTP c=0,5M 120Min UVB (1:100)	Quarz	3	Standard	120 min	20°C
BTP 15 Min UVB c=0,05M (1:10)	Quarz	3	Standard	15 min	20°C
BTP c=0,005M 15 Min UVB 20°C (1:10)	Quarz	3	Standard	15 min	20°C
BTP c=0,0005M 5Min UVB unverdünnt	Quarz	3	Standard	5 min	20°C
<b>Wassergehalt</b>					
„Wasserfreier Ansatz“	Borosilikat	1	Standard	10 min	
Gemisch aus 1 ACN zu 1 H <sub>2</sub> O (v/v)	Borosilikat	1	Standard	10 min	
<b>Bestrahlung von 1,2-Dibenzoylethan</b>					
Dimer 180 Min UVB c=0,05M (1:10)	Quarz	3	Standard	3 h	20°C
Dimer 180 Min UVC c=0,05M (1:10)	Quarz	3	Standard	3 h	20°C
<b>Propiophenon-Experimente</b>					
PRP-A30-05-18, Reihe E	Borosilikat	1	Standard	60 min	
BTP-PRP-A30-05-18, Reihe F	Borosilikat	1	Standard	60 min	
<b>Umsetzung subst. 1,2-Dibenzoylethane</b>					
A15-06-18 (vom PbO2-A05-06-18), Reihe A	Borosilikat	1	Standard	10 min	
A28-06-18 (vom PbO2-A05-06-18), Reihe J	Borosilikat	1	Standard	10 min	
A11-07-18-Gem.Dim. (vom A22-06-18), Reihe O	Borosilikat	1	Standard	10 min	
<b>Einbau-Experimente</b>					
Nr. 1) BTP + 2-( <sup>13</sup> C)-ACP (A09-05-18)	Borosilikat	1	Standard	10 min	
Nr. 2) BTP + 1-(Phenyl-D <sub>5</sub> )-ACP (A23-06-18, Reihe H)	Borosilikat	1	Standard	14 min	
Nr. 3a) BTP + 1-(Phenyl-D <sub>5</sub> )-PRP (A11-07-18, Reihe T)	Borosilikat	1	Standard	14 min	
Nr. 3 b) BTP + 1-(Phenyl-D <sub>5</sub> )-PRP (A11-07-18, GP-T-2)	Quarz	3	Standard	30 min	
Nr. 4) ATP + 2-( <sup>13</sup> C)-ACP (A01-06-18, Reihe G)	Borosilikat	1	Standard	60 min	
<b>LAT-Experimente</b>					
BTP-A16-07-18	Borosilikat	1	Standard	60 min	
ACP-A16-07-18	Borosilikat	1	Standard	60 min	
A11-07-18 Eintrag 18 der Clusteranalyse	Quarz	3	Standard	30 min	ohne O <sub>2</sub>
A11-07-18 Eintrag 19 der Clusteranalyse	Quarz	3	Standard	30 min	alle 5 min mit Luft gespült
<b>Acetophenon-Ansätze</b>					
ACP-A10-5-17	Borosilikat	300	Standard	4 h	
ACP-A19-04-18	Borosilikat	1	Standard	10 min	
ACP-A10-03-18	Borosilikat	1	Standard	10 min	
ACP-A10-04-18	Borosilikat	1	Standard	10 min	
ACP-Reihe G	Borosilikat	1	Standard	60 min	
ACP-Reihe Q	Borosilikat	1	Standard	60 min	
ACP-A13-07-18-1	Borosilikat	1	Standard	60 min	
ACP-A13-07-18-2	Borosilikat	1	Standard	64 min	
ACP 0,03M	Borosilikat	1	Standard	60 min	
<b>Tetralon-Zusatz-Experiment</b>					
ACP 0,03M und α-Tetralon	Borosilikat	1	Standard	60 min	
<b>Butyrophenon-System</b>					
BTP 0,05M (A30-5-18)	Borosilikat	1	Standard	60 min	
Eintrag 11 BTP 0,05M (A04-06-18)	Borosilikat	1	Standard	60 min	
<b>Aromatische Analoga</b>					
Valerophenon (A03-07-17)	Borosilikat	300	Standard	4 h	
Hexanophenon (A06-07-17)	Borosilikat	1	Standard	30 min	
Octanophenon (A06-07-17)	Borosilikat	1	Standard	60 min	

Tabelle 34 (zweiseitig): Experimentelle Daten verschiedener Ansätze.

Weitere Daten zu den Kreuzexperimenten zur Untersuchung katalytischer Einflüsse auf die 1,2-Dibenzoylethan-Bildung sind in separaten Tabellen enthalten (Tabellen 35, 36 und 37). Aluminium-Reflektornutzung ist als „+Refl.“ abgekürzt. Der Eintrag „Standard“ bedeutet, dass die in den allgemeinen Arbeitstechniken jew. geschilderte Positionierung gewählt wurde (vgl. S.174 und S.175). Die Abkürzung „HI“ steht für „high-intensity“-Bedingungen (vgl. S.61, S.175 und Abbildung 54C auf S.171; Informativen zu den Lichtquellen sind auf S.170 gegeben). Die Abkürzung „IS“ steht für „Interner Standard“.

Eintrag	Ansatz	Reaktions- Bed.	Erste Komp.	Menge	Zugesetz. Komp.	Menge	HPLC-Signale (Area) [AU]			
							Komp.	ohne Zusatz	mit Zusatz	Verhältnis ohne / mit
<b>Reaktivität von Acetophenon mit einer zweiten Komponente</b>										
1a	ACP-A 19-4-18	10 min HI (2x UVA-LED alt) in Borosil.Vial	ACP	0,05 M	ACP-P	1 Krümel	ACP 1,2-DBZE	24716 161	25746 167	0,96 0,96
1b	ACP-A 13-7-18	60 min HI (1x UVA-LED alt + Alu-Reflektor) in Borosil.Vial	ACP	0,05 M	ACP-P	1 Krümel	ACP 1,2-DBZE	24725 728	24431 971	1,01 0,75
1c	ACP-A 13-7-18	64 min HI (1x UVA-LED alt + Alu-Reflektor) in Borosil.Vial und int. Stand.	ACP	0,05 M	ACP-P	1 Krümel	ACP 1,2-DBZE	25073 747	24955 958	1,00 0,78
2	ACP (HPLC 11-7-17)	60 min HI (2x UVA-LED alt) in Borosil.Vial	ACP	0,03 M	1-Tet	1 µL / mL	ACP 1,2-DBZE 1-Tet	18751 149 0	18265 1070 15551	1,03 0,14
3	ACP (HPLC 11-7-17)	60 min HI (2x UVA-LED alt) in Borosil.Vial	ACP	0,03 M	Yang-Pr.	1 Krümel	1,2-DBZE	149	229	0,65
4	ACP (HPLC 11-7-17)	60 min HI (2x UVA-LED alt) in Borosil.Vial	ACP	0,03 M	1,2-DBZE	1 Krümel	hier Gegenüberstellung nicht sinnvoll			
<b>Reaktivität von 1,2-Dibenzoylathan mit Acetophenon-Pinakol</b>										
5	A20-4-18	10 min HI (2x UVA-LED alt) in Borosil.Vial	1,2-DBZE	1 Krümel	ACP-P	1 Krümel	ACP-P (Fr1) 1,2-DBZE ACP-P (Fr2)	2296 5784 3217	2161 5228 3030	1,06 1,11 1,06
<b>Zum Vergleich: Reine bekannten Komponenten des Butyrophenon-Systems</b>										
6	(HPLC 11-7-17)	60 min HI (2x UVA-LED alt) in Borosil.Vial	Yang-Pr.	1 Krümel			hier Gegenüberstellung nicht sinnvoll			
7	(HPLC 11-7-17)	60 min HI (2x UVA-LED alt) in Borosil.Vial	1-Tet	1 µL pro mL			hier Gegenüberstellung nicht sinnvoll			
8	(HPLC 11-7-17)	60 min HI (2x UVA-LED alt) in Borosil.Vial	ACP	0,03 M			ACP 1,2-DBZE	18751 149		
9	A30-5-18	60 min HI (2x UVA-LED neu) in Borosil.Vial	BTP	0,05 M			ACP 1-Tet 1,2-DBZE	19290 419 10059		

Tabelle 35: Daten der Kreuzexperimente (vgl. S.93 ff.).

Da die Experimente im Mikromaßstab in Borosilikat-HPLC-Vials durchgeführt wurden, wurde vor dem Hintergrund des Ziels einer qualitativen Information meist auf Bestimmung der exakten zugegebenen Menge verzichtet (Angabe „Krümel“). Die Angabe „Fr 1“ und „Fr 2“ bezeichnet die erst- bzw. zweit-eluierende ACP-Pinakol-Fraktion. Die Abkürzung „HI“ steht für „high-intensity“-Bedingungen (vgl. Tabelle 34).

Eintrag	Experimente	HPLC-Signale (Area) [AU]				1,2-DBZE / ACP-P (A)	Größenordnungs- vergleich der 1,2-DBZE-Werte
		ACP	1-Tet	1,2-DBZE	ACP-P		
<b>Vergleich mit dem 0,03 M Acetophenon-System:</b>							Verhältnis ACP 0,03 M + 1-Tet / ACP 0,03 M
1	reines ACP-System 0,03 M (B)	18751		149	854	0,17	
2	ACP 0,03 M und 1-Tetralon (B)	18265	15551	1061	1205	0,88	7,1
<b>Vergleich mit dem reinen 0,05 M Acetophenon-System:</b>							
3	ACP-Reihe G	25545		413	2100	0,20	
4	ACP-Reihe Q (C)	überladen		559	2401	0,23	Verhältnis
5	ACP-A13-7-18-1	24725		728	3446	0,21	ACP 0,03 M + 1-Tet /
6	ACP-A13-7-18-2	25073		747	3519	0,21	ACP 0,05 M
7	Mittelwerte der 0,05 M-Experimente	25114		612			
8	ACP 0,03 M und 1-Tetralon	18265	15551	1061			1,7
<b>Vergleich mit dem Butyrophenon-System (jeweils zu 100% Umsatz bestrahlt):</b>							
9	BTP 0,05 M (A30-5-18) (D)	19290	419	10059			
10	BTP 0,05 M (A04-06-18, Eintrag 11 (A) (D)	19451	582	10143			Verhältnis
11	BTP 0,05 M (Prep-Reihe U) (E)	20776	583	9391			ACP 0,03 M + 1-Tet /
12	Mittelwerte der 0,05 M-Experimente	19839	528	9864			BTP 0,05 M
13	ACP 0,03 M und 1-Tetralon	18265	15551	1061			0,1

Tabelle 36: Daten der Experimente mit 1-Tetralonzusatz (vgl. S.93 ff.).

**Blau = zugesetztes 1-Tetralon**

Die Konzentration aller Ansätze war 0,03 M oder 0,05 M. Sie wurden zur Messung 1:10 (v/v) verdünnt.

(A) Näherung: Das 1,2-Dibenzoylathan-Signal ist jeweils für jedes angegebene Experiment bezogen auf die Summe der jeweiligen Pinakol-Signale (als experiment-interne Vergleichsgröße). Beim Butyrophenon-System ist der Bezug auf die ACP-Pinakol-Signale weniger genau bzw. wenig geeignet, da dort weitere Pinakole entstehen.

(B) Näherung: Die Bestrahlungsparameter beider Experimente waren nicht absolut identisch, aber ähnlich: Die zwei verschiedenen Vials standen nebeneinander im gleichen Abstand zu den beiden Lichtquellen.

(C) Näherung: Der 0,05 M ACP-Ansatz wurde als grobe Näherung linear extrapoliert von der 1:100-Verdünnung auf die 1:10-Verdünnung.

(D) Das Experiment wurde unter vergleichbaren HI-Bedingungen (2x UVA-LED neu, 60 min) in einem Borosilikat-Vial durchgeführt.

(A04-06-18 entspricht Eintrag 11 der Cluster-Analyse (Tabelle 4 auf S.62).)

(E) Der präparative Ansatz wurde 240 min bestrahlt (Eintrag 4 der Clusteranalyse).

Eintrag	Experimente	HPLC-Signale (Area) [AU]				1,2-DBZE / ACP-P (A)	Größenordnungs- vergleich der
		ACP	1-Naphthol	1,2-DBZE	ACP-P		
<b>Vergleich mit dem 0,03 M Acetophenon-System:</b>							Anteilig bzw. bezogen auf den ACP-Pinakol-Wert ist weniger 1,2-Dibenzoylethan entstanden.
1 mL-Ansätze (HI-Bed., Borosilikat, 2x UVA-LED alt, 60 min)							
1	reines ACP-System 0,03 M (B)	18751		149	854	<b>0,17</b>	
2	ACP 0,03 M und 1-Naphthol (ein Krümel) (B)	19276	4473	150	1232	<b>0,12</b>	
<b>Vergleich mit einem 0,01 M Acetophenon-System bei 0,01 M 1-Naphthol-Zusatz: (C)</b>							Bei mehr 1-Naphthol-zusatz (relativ zur ACP-Menge) wird deutlich weniger 1,2-Dibenzoylethan gebildet (bezogen auf die Pinakolmenge).
250 mL-Ansatz (Borosilikat, 2x UVA-LED alt)							
3	A17-07-18 (5h)	9549	20014	125	1582	<b>0,08</b>	
4	A17-07-18 (10,5h)	9578	19633	132	1645	<b>0,08</b>	

Tabelle 37: Daten der Experimente mit 1-Naphtholzusatz (vgl. S.95 ff.).

Die Konzentration aller Ansätze war 0,03 M oder 0,05 M. Sie wurden zur Messung 1:10 (v/v) verdünnt.

(A) Ein typischer Wert des (1,2-DBZE/ACP-P)-Verhältnisses im ACP-System beträgt ca. 0,2.

(B) Näherung: Die Bestrahlungsparameter beider Experimente waren nicht absolut identisch, aber ähnlich: Die zwei verschiedenen Vials standen nebeneinander im gleichen Abstand zu den beiden Lichtquellen.

(C) Zu diesem Experiment wurde kein Vergleichsansatz ohne 1-Naphtholzusatz durchgeführt.

Die Abkürzung „HI“ steht für „high-intensity“-Bedingungen (vgl. Tabelle 34).

Chemikalie	Menge (Lieferantenangabe)	Preis in Euro (ca.)
Butyrophenon	25 mL	17,00 (TCI Chemicals <sup>[284]</sup> )
Acetophenon	25 g	15,00 (TCI Chemicals <sup>[284]</sup> )
1,2-Dibenzoylolethan	1 g	46,00 (TCI Chemicals <sup>[284]</sup> )
Acetonitril > 99,5%	500 mL	25,00 (TCI Chemicals <sup>[284]</sup> )
Cyclohexan 99%	1 L	22,00 (Reiss Laborbedarf <sup>[327]</sup> )
Ethylacetat 99%	1 L	20,00 (Reiss Laborbedarf <sup>[327]</sup> )
Ethanol (vergällt mit MEK)	1 L	18,00 (Reiss Laborbedarf <sup>[327]</sup> )
Iodmonobromid	50 g	30,00 (Sigma-Aldrich <sup>[328]</sup> )
Kaliumpermanganat	500 g	60,00 (Sigma-Aldrich <sup>[328]</sup> )

Tabelle 38: Lieferanten und ungefähre Preise von Chemikalien für die Butyrophenon-Experimente.  
(Die Preise wurden von Websites entnommen, die jeweils zuletzt am 20.08.2019 aufgerufen wurden.)

Chemikalie	Signalwort und Gefahrenhinweise („H-Sätze“) (Quelle : GESTIS-Datenbank <sup>[231]</sup> , falls nicht anders angegeben)
Butyrophenon	<b>Widerspruch in der Quellenlage:</b> GESTIS <sup>[231]</sup> : „Kein gefährlicher Stoff nach GHS. Herstellerangabe der Firma Merck.“ Sicherheitsdatenblatt der Firma Merck <sup>[329]</sup> : „Gefahr“: H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen. H318: Verursacht schwere Augenschäden.
Acetophenon	„Achtung“: H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H319: Verursacht schwere Augenreizung.
1,2-Dibenzoylolethan	Kein gefährlicher Stoff <sup>[328,329]</sup>
Acetonitril > 99,5%	„Gefahr“: H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. H302+H312+H332: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken, bei Hautkontakt oder bei Einatmen. H319: Verursacht schwere Augenreizung.
Cyclohexan 99%	„Gefahr“: H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. H304: Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein. H315: Verursacht Hautreizungen. H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen. H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
Ethylacetat 99%	„Gefahr“: H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. H319: Verursacht schwere Augenreizung. H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
Ethanol (vergällt mit Methylethylketon)	„Gefahr“: H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. H319: Verursacht schwere Augenreizung.
Iodmonobromid	„Gefahr“: H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H335: Kann die Atemwege reizen.
Kaliumpermanganat	„Gefahr“: H272: Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel. H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

Tabelle 39: Signalworte und Gefahrenhinweise von Chemikalien für die Butyrophenon-Experimente.

## 11 Referenzen

- [1] J. A. Barltrop, J. D. Coyle, "Organic photochemistry. IX. Intramolecular photoreactions of simple gamma- and para-substituted butyrophenones", *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 6584–6588.
- [2] E. J. Baum, J. K. S. Wan, J. N. Pitts, "Reactivity of Excited States. Intramolecular Hydrogen Atom Abstraction in Substituted Butyrophenones", *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 2652–2659.
- [3] L. Ding, L. Shen, X.-B. Chen, W.-H. Fang, "Solvent Effects on Photoreactivity of Valerophenone: A Combined QM and MM Study", *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 8956–8962.
- [4] P. Haspra, A. Sutter, J. Wirz, "Acidity of Acetophenone Enol in Aqueous Solution", *Angewandte Chemie (Int. Ed. in Englisch)* **1979**, *18*, 617–619.
- [5] J. N. Moorthy, A. L. Koner, S. Samanta, N. Singhal, W. M. Nau, R. G. Weiss, "Diastereomeric Discrimination in the Lifetimes of Norrish Type II Triplet 1,4-Biradicals and Stereocontrolled Partitioning of Their Reactivity (Yang Cyclization versus Type II Fragmentation)", *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 8744–8749.
- [6] J. N. Moorthy, S. Samanta, A. L. Koner, S. Saha, W. M. Nau, "Intramolecular O–H...O Hydrogen-Bond-Mediated Reversal in the Partitioning of Conformationally Restricted Triplet 1,4-Biradicals and Amplification of Diastereodifferentiation in Their Lifetimes", *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 13608–13617.
- [7] A. K. Sundaresan, S. Jockusch, N. J. Turro, "Photochemistry of 2-diphenylmethoxyacetophenone. Direct detection of a long-lived enol from a Norrish Type II photoreaction", *Photochemical & Photobiological Sciences* **2011**, *10*, 1450–1454.
- [8] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern molecular photochemistry of organic molecules*, University Science Books, Sausalito, **2010**.
- [9] P. J. Wagner, "Type II photoelimination and photocyclization of ketones", *Accounts of Chemical Research* **1971**, *4*, 168–177.
- [10] P. J. Wagner, G. S. Hammond, "Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution. XXXVIII. Quenching of the Type II Photoelimination Reaction", *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 1245–1251.
- [11] P. J. Wagner, "Polar solvent enhancement of the quantum efficiency of type II photoelimination", *Tetrahedron Letters* **1967**, *8*, 1753–1756.
- [12] W. G. Brown, "Triplet participation in the radiolytic Type II cleavage of n-butyrophenone", *Chemical Communications (London)* **1966**, 195–197.
- [13] N. C. Yang, D.-D. H. Yang, "Photochemical reactions of ketones in solution", *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 2913–2914.
- [14] C. Chen, "The past, present, and future of the Yang reaction", *Organic & Biomolecular Chemistry* **2016**, *14*, 8641–8647.
- [15] R. B. LaCount, C. E. Griffin, "Formation of diastereoisomeric cyclobutanols and 3-oxetanols by photocyclization of phenyl ketones", *Tetrahedron Letters* **1965**, *6*, 1549–1552.
- [16] H.-D. Becker, "Photochemical Reactions with Phenols. V. The Photochemical Oxidative-Reductive Dimerization of Acetophenones", *The Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*, 2140–2144.
- [17] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie. Konzepte, Methoden, Experimente*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

- [18] M. W. Tausch, M. Balzer, "Die Ketone und das Licht", *Praxis der Naturwissenschaften (Chemie)* **1998**, *47*, 14–20.
- [19] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of organic compounds. From concepts to practice*, J. Wiley & Sons, Chichester, **2010**.
- [20] J. Kopecký, *Organic photochemistry. A visual approach*, VCH Publishers, Inc., New York, **1992**.
- [21] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, 2. Aufl., G. Thieme, Stuttgart, New York, **1983**.
- [22] C. Viltres Costa, M. A. Grela, M. S. Churio, "On the yield of intermediates formed in the photoreduction of benzophenone", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1996**, *99*, 51–56.
- [23] N. Shimizu, T. Miyahara, M. Mishima, Y. Tsuno, "Photolysis of Alcohols and Alkanones in Acetone Solutions. Photochemical [2+2]Cycloaddition Reaction between Acetone and Aliphatic Enols", *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1989**, *62*, 2032–2039.
- [24] J. A. Dantas, J. T. M. Correia, M. W. Paixão, A. G. Corrêa, "Photochemistry of Carbonyl Compounds: Application in Metal-Free Reactions", *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 506–520.
- [25] E. T. Denisov, "The reactivity of ketyl and alkyl radicals in reactions with carbonyl compounds", *Russian Chemical Bulletin* **1998**, *47*, 2110–2116.
- [26] J. Cornelisse, R. de Haan, "Ortho Photocycloadditions of Alkenes and Alkynes to the Benzene Ring" in *Molecular and supramolecular photochemistry, Vol. 8* (Hrsg.: V. Ramamurthy, K. S. Schanze), Marcel Dekker Inc., New York, **2001**.
- [27] S. Al-Qaradawi, A. Gilbert, D. T. Jones, "Factors influencing the reaction-mode selectivity and regiochemistry of intermolecular photocycloaddition reactions of ethenes to polysubstituted benzenes", *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1995**, *114*, 485–491.
- [28] Chemical Abstracts Service, "SciFinder-Datenbank", zu finden unter <https://www.cas.org/products/scifinder>, **2020**, letzter Aufruf am 12.02.2020.
- [29] H. Hoffmann, M. W. Tausch, "Low-Cost Equipment for Photochemical Reactions", *Journal of Chemical Education* **2018**, *95*, 2289–2292.
- [30] L. B. Bruck, A. D. Bruck, A. J. Phelps, "'Gone' into Solution: Assessing the Effect of Hands-On Activity on Students' Comprehension of Solubility", *Journal of Chemical Education* **2010**, *87*, 107–112.
- [31] J. Ma, J. V. Nickerson, "Hands-on, simulated, and remote laboratories", *ACM Computing Surveys* **2006**, *38*, 7–30.
- [32] M. T. Oliver-Hoyo, D. Allen, W. F. Hunt, J. Hutson, A. Pitts, "Effects of an Active Learning Environment: Teaching Innovations at a Research I Institution", *Journal of Chemical Education* **2004**, *81*, 441.
- [33] H. Hoffmann, M. W. Tausch, "Modellreaktionen mit Sonnenlicht oder Taschenlampe", *Nachrichten aus der Chemie* **2016**, *64*, 1090–1093.
- [34] M. Rehm, L. Stäudel, "Grundbegriffe und Basiskonzept der Chemie.", *Unterricht Chemie* **2012**, *23*, 2–7.
- [35] C. S. Reiners, *Chemie vermitteln*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [36] C. Herdt, "Visualisierung von Donator-Akzeptor-Reaktionen. Möglichkeiten und Grenzen der modellhaften Veranschaulichung.", *Praxis der Naturwissenschaften - Chemie in der Schule* **2016**, *65*, 5–11.
- [37] M. Tausch, *Chemie mit Licht*, Springer Spektrum, Berlin, **2019**.
- [38] J. Arnold, K. Kremer, J. Mayer, "Scaffolding beim Forschenden Lernen", *Zeitschrift für Didaktik der Naturwissenschaften* **2017**, *23*, 21–37.

- [39] H. A. Mieg, J. Lehmann (Hrsg.) *Forschendes Lernen. Wie die Lehre in Universität und Fachhochschule erneuert werden kann*, Campus Verlag, Frankfurt, New York, **2017**.
- [40] J. Reitinger, *Forschendes Lernen. Theorie, Evaluation und Praxis in naturwissenschaftlichen Lernarrangements*, 2. Aufl., Prolog-Verlag, Immenhausen, **2014**.
- [41] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, **2007**.
- [42] N. Hoffmann, "Proton-Coupled Electron Transfer in Photoredox Catalytic Reactions", *European Journal of Organic Chemistry* **2017**, 1982–1992.
- [43] D. Cambié, T. Noël, "Solar Photochemistry in Flow", *Topics in Current Chemistry* **2018**, 376:45, 1–27.
- [44] M. W. Tausch, M. von Wachtendonk, *Chemie 2000+. Sekundarstufe II*, C. C. Buchners Verlag, Bamberg, **2007**.
- [45] M. Tausch, M. v. Wachtendonk, *Stoff - Formel - Umwelt. Chemie S II*, C. C. Buchners Verlag, Bamberg, **1997**.
- [46] M. W. Tausch, "Mehr Licht! Auch im Chemieunterricht!", *Chemie konkret (CHEMKON)* **2015**, 22, 161.
- [47] A. M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, D. F. Ollis, N. Serpone, *Photochemical technology*, John Wiley, Chichester, **1991**.
- [48] J. Mattay, A. Griesbeck, *Photochemical key steps in organic synthesis. An experimental course book*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **1994**.
- [49] B. König, "Organic Photochemistry", zu finden unter <http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/OCP/ch/chb/oc5/Photochemie-08.pdf>, letzter Aufruf am 06.02.2020.
- [50] M. Nič, J. Jiráč, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, **2009**.
- [51] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York, **2005**.
- [52] I. Fleming, *Molekülorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [53] M. J. Perkins, *Radical chemistry. The fundamentals*, Oxford University Press, Oxford, **2005**.
- [54] G. Ciamician, P. Silber, "Chemische Lichtwirkungen", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1900**, 33, 2911–2913.
- [55] A. Beckett, G. Porter, "Primary photochemical processes in aromatic molecules. Part 9.— Photochemistry of benzophenone in solution", *Transactions of the Faraday Society* **1963**, 59, 2038–2050.
- [56] K. L. Berger, A. L. Nemecek, C. J. Abelt, "Photochemistry of benzophenone-capped  $\beta$ -cyclodextrin", *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, 56, 3514–3520.
- [57] G. P. Laroff, H. Fischer, "The Enol of Acetone during Photochemical Reactions of 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone and of Acetone", *Helvetica Chimica Acta* **1973**, 56, 2011–2020.
- [58] Y. Chiang, A. J. Kresge, "Enols and Other Reactive Species", *Science* **1991**, 253, 395–400.
- [59] D. I. Schuster, P. B. Karp, "Photochemistry of ketones in solution LVIII: Mechanism of photoreduction of benzophenone by benzhydrol", *Journal of Photochemistry* **1980**, 12, 333–344.
- [60] M. S. Churio, M. A. Grela, "Photochemistry of Benzophenone in 2-Propanol: An Easy Experiment for Undergraduate Physical Chemistry Courses", *Journal of Chemical Education* **1997**, 74, 436–438.

- [61] F. D. Lewis, J. G. Magyar, "Photoreduction and alpha-cleavage of aryl alkyl ketones", *The Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37*, 2102–2107.
- [62] G. O. Schenck, G. Behrens, E. Roselius, "Elektronenspinresonanz (ESR) -Spektrum eines Radikalkomplexes von Diphenylhydroxymethyl-radikal und Benzophenon bei der Photopinakolisierung mit Benzhydrol in flüssigem Benzol", *Tetrahedron Letters* **1970**, *11*, 5185–5188.
- [63] T. Lund, B. Lundgren, H. Lund, "The Competition between Cross-coupling and the Exchange Reaction in the Photoreduction of Aromatic Ketones", *Acta Chemica Scandinavica* **1995**, *49*, 755–761.
- [64] A. Demeter, K. Horváth, K. Böőr, L. Molnár, T. Soós, G. Lendvay, "Substituent Effect on the Photoreduction Kinetics of Benzophenone", *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 10196–10210.
- [65] V. Franzen, "Mechanismus der photochemischen Dehydrierung von Alkoholen durch Benzophenon", *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1960**, *633*, 1–6.
- [66] A. Demeter, T. Berces, "Direct kinetic study of radical transformation reaction  $\text{Me}_2\text{C}^*\text{OH} + \text{Ph}_2\text{CO} \rightarrow \text{Me}_2\text{CO} + \text{Ph}_2\text{C}^*\text{OH}$ ", *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 1228–1232.
- [67] Y. M. A. Naguib, C. Steel, S. G. Cohen, "Proton-electron transfer: kinetics and mechanism in the ketone-ketyl redox system", *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 6574–6579.
- [68] Y. Haas, "Photochemical  $\alpha$ -cleavage of ketones: revisiting acetone", *Photochemical and Photobiological Sciences* **2004**, *3*, 6–16.
- [69] H.-G. Heine, "Photoreaktionen des Pivalophenons und einiger kernsubstituierter Derivate", *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1970**, *732*, 165–180.
- [70] R. G. W. Norrish, C. H. Bamford, "Photo-decomposition of Aldehydes and Ketones", *Nature* **1937**, *140*, 195–196.
- [71] G. Ciamician, P. Silber, "Chemische Lichtwirkungen", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1907**, *40*, 2415–2424.
- [72] R. G. W. Norrish, C. H. Bamford, "Photodecomposition of Aldehydes and Ketones", *Nature* **1936**, *138*, 1016.
- [73] F. Hénin, A. M'Boungou-M'Passi, J. Muzart, J.-P. Pète, "Photoreactivity of  $\alpha$ -tetrasubstituted arylketones: Production and asymmetric tautomerization of arylenols", *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2849–2864.
- [74] N. J. Turro, J. C. Dalton, K. Dawes, G. Farrington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk, N. Schore, "Molecular photochemistry. L. Molecular photochemistry of alkanones in solution.  $\alpha$ -Cleavage, hydrogen abstraction, cycloaddition, and sensitization reactions", *Accounts of Chemical Research* **2002**, *5*, 92–101.
- [75] R. G. W. Norrish, M. E. S. Appleyard, "191. Primary photochemical reactions. Part IV. Decomposition of methyl ethyl ketone and methyl butyl ketone", *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1934**, 874–880.
- [76] F. D. Lewis, N. J. Turro, "Molecular Photochemistry. XVIII. Type II Photoelimination and 3-Oxetanol Formation from  $\alpha$ -Alkoxyacetophenones and Related Compounds", *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 311–320.
- [77] M. M. Bursey, D. G. Whitten, M. T. McCall, W. E. Punch, M. K. Hoffman, S. A. Benezra, "Mass spectral-photochemical correlations. Persistent McLafferty rearrangements in defiance of their photochemical analogies", *Organic Mass Spectrometry* **1970**, *4*, 157–163.
- [78] T. Bach, "Stereoselective Intermolecular [2 + 2]-Photocycloaddition Reactions and Their Application in Synthesis", *Synthesis* **1998**, *30*, 683–703.

- [79] M. D'Auria, "The Paternò-Büchi reaction – a comprehensive review", *Photochemical & Photobiological Sciences* **2019**, *18*, 2297–2362.
- [80] G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipinsky, "Light-catalyzed Organic Reactions. I. The Reaction of Carbonyl Compounds with 2-Methyl-2-butene in the Presence of Ultraviolet Light", *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 4327–4331.
- [81] P. G. Sammes, "Photoenolisation", *Tetrahedron* **1976**, *32*, 405–422.
- [82] N. C. Yang, C. Rivas, "A new photochemical primary process, the photochemical enolization of o-substituted benzophenones", *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 2213.
- [83] R. Haag, J. Wirz, P. J. Wagner, "The Photoenolization of 2-Methylacetophenone and Related Compounds", *Helvetica Chimica Acta* **1977**, *60*, 2595–2607.
- [84] J. P. Menzel, B. B. Noble, A. Lauer, M. L. Coote, J. P. Blinco, C. Barner-Kowollik, "Wavelength Dependence of Light-Induced Cycloadditions", *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 15812–15820.
- [85] P. J. Wagner, M. Sobczak, B.-S. Park, "Stereoselectivity in o-Alkylphenyl Ketone Photochemistry: How Many o-Xylylenes Can One Ketone Form?", *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 2488–2489.
- [86] F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, "Energy transfer catalysis mediated by visible light: principles, applications, directions", *Chemical Society Reviews* **2018**, *47*, 7190–7202.
- [87] K. Sandros, "Transfer of Triplet State Energy in Fluid Solutions. III. Reversible Energy Transfer", *Acta Chemica Scandinavica* **1964**, *18*, 2355–2374.
- [88] G. J. Kavarnos, N. J. Turro, "Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, and examples", *Chemical Reviews* **1986**, *86*, 401–449.
- [89] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, "Organic Photoredox Catalysis", *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 10075–10166.
- [90] J. Cossy, J.-P. Pete, "Applications of photoinduced electron transfer processes to ketone, aldehyde, and ester derivatives in organic synthesis" in *Advances in electron transfer chemistry* (Hrsg.: P. Mariano), JAI, Greenwich, Conn, London, **1996**.
- [91] P. J. Wagner, R. J. Truman, A. E. Puchalski, R. Wake, "Extent of charge transfer in the photoreduction of phenyl ketones by alkylbenzenes", *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 7727–7738.
- [92] A. G. Griesbeck, N. Hoffmann, K.-D. Warzecha, "Photoinduced-electron-transfer chemistry: from studies on PET processes to applications in natural product synthesis", *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 128–140.
- [93] P. Schmoldt, H. Rinderhagen, J. Mattay, "Photoinduced-Electron-Transfer Initiated Reaktionen in Organic Chemistry" in *Molecular and supramolecular photochemistry, Vol. 9* (Hrsg.: V. Ramamurthy, K. S. Schanze), Marcel Dekker Inc., New York, **2003**.
- [94] Y. Chiang, A. J. Kresge, J. A. Santaballa, J. Wirz, "Ketonization of acetophenone enol in aqueous buffer solutions. Rate-equilibrium relations and mechanism of the uncatalyzed reaction", *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 5506–5510.
- [95] P. J. Wagner, A. E. Kemppainen, "Is there any correlation between quantum yields and triplet-state reactivity in Type II photoelimination", *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 5896–5897.
- [96] F. D. Lewis, T. A. Hilliard, "Photochemistry of methyl-substituted butyrophenones", *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 3852–3858.

- [97] J. M. Mayer, "Understanding Hydrogen Atom Transfer: From Bond Strengths to Marcus Theory", *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 36–46.
- [98] E. C. Lathioor, W. J. Leigh, "Bimolecular Hydrogen Abstraction from Phenols by Aromatic Ketone Triplets", *Photochemistry and Photobiology* **2006**, *82*, 291–300.
- [99] W. J. Leigh, E. C. Lathioor, M. J. St. Pierre, "Photoinduced Hydrogen Abstraction from Phenols by Aromatic Ketones. A New Mechanism for Hydrogen Abstraction by Carbonyl  $n,\pi^*$  and  $\pi,\pi^*$  Triplets", *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 12339–12348.
- [100] M. B. Rubin, "Photoinduced Intermolecular Hydrogen Abstraction Reactions of Ketones" in *CRC handbook of organic photochemistry and photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, P.-S. Song), CRC Press, Boca Raton, **1995**.
- [101] H. J. P. de Lijser, D. R. Arnold, "Experimental and Theoretical Investigations into the Addition of Cations, Radicals, and Radical Cations to Nitriles", *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 5592–5598.
- [102] P. S. Engel, W. K. Lee, G. E. Marschke, H. J. Shine, "The reactions of 1-adamantyl radicals with acetonitrile and their bearing on the oxidative decomposition of 1,1'-azoadamantane", *The Journal of Organic Chemistry* **1987**, *52*, 2813–2817.
- [103] P. Svejda, D. H. Volman, "Photochemical formation of free radicals from acetonitrile as studied by electron spin resonance", *The Journal of Physical Chemistry* **1970**, *74*, 1872–1875.
- [104] H. D. Becker, "Photochemical reactions with phenols. I. The photochemical reaction of benzophenone with 2,6-di-tert-butylphenol", *The Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*, 2115–2124.
- [105] E. J. Bowen, E. L. A. E. de La Praudière, "The photoreactions of liquid and dissolved ketones. Part I", *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1934**, 1503–1504.
- [106] M. Berger, C. Steel, "Photochemical and photophysical processes in acetophenone", *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 4817–4821.
- [107] H. Lutz, M. C. Duval, E. Breheret, L. Lindqvist, "Solvent effects on acetophenone photoreduction studied by laser photolysis", *The Journal of Physical Chemistry* **1972**, *76*, 821–822.
- [108] J. C. Scaiano, "Intermolecular photoreductions of ketones", *Journal of Photochemistry* **1973**, *2*, 81–118.
- [109] C. Weizmann, E. Bergmann, Y. Hirshberg, "Photochemical Interaction between Ketones and Alcohols", *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 1530–1533.
- [110] T. Matsuura, Y. Kitaura, "Photo-induced Reactions. XIX. Photopinacolization of Unsymmetric Aromatic Ketones", *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1968**, *41*, 2483–2485.
- [111] C. Walling, *Free Radicals in Solution*, Wiley-VCH, New York, **1957**.
- [112] J. Xuan, Z.-J. Feng, J.-R. Chen, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, "Visible-Light-Induced C-S Bond Activation: Facile Access to 1,4-Diketones from  $\beta$ -Ketosulfones", *Chemistry - A European Journal* **2014**, *20*, 3045–3049.
- [113] A. T. Veetil, T. Šolomek, B. P. Ngoy, N. Pavlíková, D. Heger, P. Klán, "Photochemistry of S-Phenacyl Xanthates", *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76*, 8232–8242.
- [114] S. Majeti, "Photochemistry of  $\beta$ -ketosulfoxides", *Tetrahedron Letters* **1971**, *12*, 2523–2526.
- [115] G. A. Russell, S. V. Kulkarni, R. K. Khanna, "Electron transfer process. 49. Radical and ionic reactions of (benzoylmethyl)mercurials", *The Journal of Organic Chemistry* **1990**, *55*, 1080–1086.
- [116] A. L. Maycock, G. A. Berchtold, "Photochemical reactions of phenacyl- and benzylium salts", *The Journal of Organic Chemistry* **1970**, *35*, 2532–2538.

- [117] P. J. Wagner, M. J. Lindstrom, "Radical cleavage and competing photoreactions of phenacyl sulfides", *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 3062–3067.
- [118] H. H. Glazebrook, T. G. Pearson, "The photochemical decomposition of aromatic ketones. The phenyl radical", *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1939**, 589–593.
- [119] J. T. Przybytek, S. P. Singh, J. Kagan, "The liquid-phase photochemistry of acetone", *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1969**, 1224.
- [120] J. Kagan, J. T. Przybytek, "The acid-catalyzed hydrolysis of 3-oxetanols", *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1163–1167.
- [121] Y. Shiraishi, D. Tsukamoto, T. Hirai, "Highly efficient methyl ketone synthesis by water-assisted C-C coupling between olefins and photoactivated acetone", *Organic letters* **2008**, *10*, 3117–3120.
- [122] D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, T. Hirai, "Highly efficient methyl ketone synthesis with photoactivated acetone and olefins assisted by Mg(II)-exchanged zeolite Y", *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 1450–1457.
- [123] P. E. Frankenburg, W. A. Noyes, "Photochemical Studies. XLVII. Liquid Acetone-Oxygen and Liquid Acetone-Heptane-Oxygen", *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 2847–2850.
- [124] R. Pieck, E. W. R. Steacie, "The photolysis of acetone in the liquid phase: gaseous products", *Canadian Journal of Chemistry* **1955**, *33*, 1304–1315.
- [125] M. Nakashima, E. Hayon, "Intermediates produced in the flash photolysis of acetone and amides in aqueous solution", *The Journal of Physical Chemistry* **1971**, *75*, 1910–1914.
- [126] H. Liu, Z. Wang, H. Zhang, L. Li, N. Li, M. Wu, J. Chen, Z. Zhu, "Direct C–C coupling of acetone at  $\alpha$ -position into 2,5-hexanedione induced by photochemical oxidation dehydrogenation", *New Journal of Chemistry* **2017**, *41*, 4750–4753.
- [127] J. R. Keeffe, A. J. Kresge, N. P. Schepp, "Keto-enol equilibrium constants of simple monofunctional aldehydes and ketones in aqueous solution", *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 4862–4868.
- [128] H. Paul, "Kinetics and CIDEP of radicals during photoreduction of acetone with 2-propanol by effect modulated ESR spectroscopy", *Chemical Physics* **1979**, *40*, 265–274.
- [129] C. Walling, M. J. Gibian, "Hydrogen Abstraction Reactions by the Triplet States of Ketones", *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 3361–3364.
- [130] W. Adam, M. A. Arnold, W. M. Nau, U. Pischel, C. R. Saha-Möllner, "A Comparative Photomechanistic Study (Spin Trapping, EPR Spectroscopy, Transient Kinetics, Photoproducts) of Nucleoside Oxidation (dG and 8-oxodG) by Triplet-Excited Acetophenones and by the Radicals Generated from  $\alpha$ -Oxy-Substituted Derivatives through Norrish-Type I Cleavage", *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3893–3904.
- [131] Y. Chiang, A. J. Kresge, J. Wirz, "Flash-photolytic generation of acetophenone enol. The keto-enol equilibrium constant and pKa of acetophenone in aqueous solution", *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 6392–6395.
- [132] J. Wirz, "Carbonylverbindungen als Kohlenstoffsäuren", *Chemie in unserer Zeit* **1998**, *32*, 311–322.
- [133] F. D. Lewis, "Photoreduction of acetophenone", *The Journal of Physical Chemistry* **1970**, *74*, 3332–3336.
- [134] S. G. Cohen, B. Green, "Products and kinetics of photoreduction of acetophenone by amines and alcohols", *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91*, 6824–6829.

- [135] J. C. Micheau, B. Despax, N. Paillous, A. Lattes, "Selection of kinetic models in photochemistry: involvement of an enol species in the photoreduction of cyclohexanones by 2-propanol", *Journal of Photochemistry* **1980**, *14*, 269–290.
- [136] J. L. Jeffrey, J. A. Terrett, D. W. C. MacMillan, "O-H hydrogen bonding promotes H-atom transfer from  $\alpha$  C-H bonds for C-alkylation of alcohols", *Science (New York, N.Y.)* **2015**, *349*, 1532–1536.
- [137] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of photochemistry*, 3. Aufl., Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**.
- [138] F. G. Bordwell, J. A. Harrelson Jr., "Acidities and homolytic bond dissociation energies of the  $\alpha$ -C-H bonds in ketones in DMSO", *Canadian Journal of Chemistry* **1990**, *68*, 1714–1718.
- [139] M. L. Manion Schilling, "Reactions of phenols with photoexcited benzophenones. A CIDNP study", *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 3077–3081.
- [140] S. J. Formosinho, "Photochemical hydrogen abstractions as radiationless transitions. Part 1. - Ketones, aldehydes and acids", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, *72*, 1313–1331.
- [141] A. Demeter, T. Bérces, "Study of the long-lived intermediate formed in the photoreduction of benzophenone by isopropyl alcohol", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1989**, *46*, 27–40.
- [142] W. Adam, B. Walther, "Multiple-photon chemistry in the benzophenone photoreduction during laser-jet photolysis: Effect of alcohol solvent on cross-coupling versus hydrogen abstraction of the electronically excited hydroxydiphenylmethyl radical", *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10399–10404.
- [143] L. L. Koroli, V. A. Kuzmin, I. V. Khudyakov, "Kinetics of recombination, dismutation, and disproportionation reactions involving neutral ketyl radicals and radical anions", *International Journal of Chemical Kinetics* **1984**, *16*, 379–396.
- [144] M. J. Gibian, "On the photoreduction of benzophenone in secondary alcohols", *Tetrahedron Letters* **1967**, *8*, 5331–5336.
- [145] O. S. Taskin, B. A. Temel, M. A. Tasdelen, Y. Yagci, "Synthesis of block copolymers by selective H-abstraction and radical coupling reactions using benzophenone/benzhydrol photoinitiating system", *European Polymer Journal* **2015**, *62*, 304–311.
- [146] B. Borderie, D. Lavabre, G. Levy, J. P. Laplante, J. C. Micheau, "Single run benzophenone-benzhydrol actinometry in an exponential dilution photochemical microreactor", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1991**, *56*, 13–23.
- [147] W. M. Moore, G. S. Hammond, R. P. Foss, "Mechanisms of Photoreactions in Solutions. I. Reduction of Benzophenone by Benzhydrol", *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 2789–2794.
- [148] W.-S. Chung, C.-C. Ho, "Photochemistry of acetone in the presence of exocyclic olefins: an unexpected competition between the photo-Conia and Paternò–Büchi reactions", *Chemical Communications* **1997**, 317–318.
- [149] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [150] J. Renaud, J. C. Scaiano, "Hydrogen vs. electron transfer mechanisms in the chain decomposition of phenacyl bromides. Use of isotopic labeling as a mechanistic probe", *Canadian Journal of Chemistry* **1996**, *74*, 1724–1730.
- [151] K. Mlinaric-Majerski, D. Pavlovic, M. Sindler-Kulyk, "Synthesis and photochemistry of 4-methylene-2-protoadamantanone", *The Journal of Organic Chemistry* **1993**, *58*, 252–254.

- [152] W. Reusch, "A Stereospecific Photochemical Addition of Acetone to Norbornylene", *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 1882–1883.
- [153] G. A. Russell, S. V. Kulkarni, "Three-component radical condensations involving benzoylmethyl radicals, alkenes, and diphenyl disulfide", *The Journal of Organic Chemistry* **1993**, *58*, 2678–2685.
- [154] C. Brulé, N. Hoffmann, "Stereoselective intermolecular addition of ketyl radicals generated from ketones by photoinduced electron transfer", *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 69–72.
- [155] B. Giese, "Formation of CC Bonds by Addition of Free Radicals to Alkenes", *Angewandte Chemie (Int. Ed. in English)* **1983**, *22*, 753–764.
- [156] S. N. Batchelor, H. Fischer, "Radical Addition Rates to Alkenes by Time-Resolved CIDNP: 2-Hydroxy-2-propyl Radicals", *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 9794–9799.
- [157] M. Oelgemöller, N. Hoffmann, "Photochemically induced radical reactions with furanones", *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 569–582.
- [158] H. Takahashi, Y. Marushima, K. Tsuji, K. Shibuya, A. Kawai, "Addition Rate Constants of Phosphorus- and Carbon-Centered Radicals to Double Bond of Monomers as Studied by a Pulsed Electron Paramagnetic Resonance Method", *The Journal of Physical Chemistry. A* **2015**, *119*, 8261–8268.
- [159] P. Yadav, B. S. Madhava Rao, S. N. Batchelor, P. O'Neill, "From alcohols to sugars-how does the reactivity of alpha-hydroxyalkyl radicals change with structure? A quantitative examination by pulse radiolysis", *The Journal of Physical Chemistry. A* **2005**, *109*, 2039–2042.
- [160] A. Banerjee, D. E. Falvey, "Direct Photolysis of Phenacyl Protecting Groups Studied by Laser Flash Photolysis: An Excited State Hydrogen Atom Abstraction Pathway Leads to Formation of Carboxylic Acids and Acetophenone", *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 2965–2966.
- [161] M. Barroso, L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, "Tunnelling corrections in hydrogen abstractions by excited-state ketones", *Journal of Physical Organic Chemistry* **2010**, *23*, 702–710.
- [162] J. Chilton, L. Giering, C. Steel, "The effect of transient photoproducts in benzophenone-hydrogen donor systems", *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 1865–1870.
- [163] J. C. Scaiano, E. B. Abuin, L. C. Stewart, "Photochemistry of benzophenone in micelles. Formation and decay of radical pairs", *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 5673–5679.
- [164] K. L. Allworth, A. A. El-Hamamy, M. M. Hesabi, J. Hill, "Light-induced reactions of 2-(N-Alkyl-N-arylamino)acetophenones and related amino-ketones: formation of 1,3-diarylazetid-3-ols", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1980**, 1671–1678.
- [165] S. M. Rosenfeld, R. G. Lawler, H. R. Ward, "Photo-CIDNP detection of transient intermediates. Enol of acetophenone", *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 946–948.
- [166] Y. Du, C. Ma, W. M. Kwok, J. Xue, D. L. Phillips, "Time-resolved resonance Raman identification and structural characterization of a light absorbing transient intermediate in the photoinduced reaction of benzophenone in 2-propanol", *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72*, 7148–7156.
- [167] M. B. Rubin, "New observations on the photopinacolization of benzophenone in aliphatic alcohols", *Tetrahedron Letters* **1982**, *23*, 4615–4618.
- [168] F. A. Lamb, B. M. Vittimberga, "Effect of substitution on the photoreduction of some hindered benzophenones", *The Journal of Organic Chemistry* **1973**, *38*, 3520–3524.
- [169] B. D. Challand, "A novel aromatic ketone photoproduct: para-coupling of a phenyl-ketyl radical", *Canadian Journal of Chemistry* **1969**, *47*, 687–688.

- [170] H. Mauser, B. Nickel, U. Sproesser, V. Bihl, "Zur Photoreduktion des Benzophenons in Methanol", *Zeitschrift für Naturforschung B* **1967**, *22*, 903–908.
- [171] M. V. Encinas, J. C. Scaiano, "Reaction of benzophenone triplets with allylic hydrogens. Laser flash photolysis study", *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 6393–6397.
- [172] J. Mattay, J. Gersdorf, K. Buchkremer, "Photoreactions of biacetyl with electron-rich olefins. An extended mechanism", *Chemische Berichte* **1987**, *120*, 307–318.
- [173] D. R. Lide (Hrsg.), "CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005", zu finden unter <http://www.hbcpnetbase.com> (veraltet), <http://hbcpnline.com> (aktuell), **2005**, letzter Aufruf am 21.02.2020.
- [174] Y. M. A. Naguib, C. Steel, S. G. Cohen, M. A. Young, "Photoreduction of benzophenone by acetonitrile: correlation of rates of hydrogen abstraction from RH with the ionization potentials of the radicals R\*", *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 3033–3036.
- [175] I. R. Gould, D. Ege, J. E. Moser, S. Farid, "Efficiencies of photoinduced electron-transfer reactions: role of the Marcus inverted region in return electron transfer within geminate radical-ion pairs", *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 4290–4301.
- [176] J. Mattay, "Selectivity and charge transfer in photoreactions of arenes with olefins", *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2393–2404.
- [177] J. Mattay, "Photoinduced Electron Transfer in Organic Synthesis", *Synthesis* **1989**, *21*, 233–252.
- [178] J. Mattay, "Ladungstransfer und Radikationen in der Photochemie", *Angewandte Chemie* **1987**, *99*, 849–870.
- [179] L. J. Johnston, N. P. Schepp, "Kinetics and Mechanism for the Reactions of Alkene Radical Cations" in *Advances in electron transfer chemistry* (Hrsg.: P. Mariano), JAI, Greenwich, Conn, London, **1996**.
- [180] C. J. Gagliardi, L. Wang, P. Dongare, M. K. Brennaman, J. M. Papanikolas, T. J. Meyer, D. W. Thompson, "Direct observation of light-driven, concerted electron-proton transfer", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2016**, *113*, 11106–11109.
- [181] T. Hossen, K. Sahu, "Photo-induced Electron Transfer or Proton-Coupled Electron Transfer in Methylbipyridine/Phenol Complexes: A Time-Dependent Density Functional Theory Investigation", *The Journal of Physical Chemistry. A* **2019**, *123*, 8122–8129.
- [182] S. Hammes-Schiffer, "Proton-coupled electron transfer: classification scheme and guide to theoretical methods", *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 7696–7703.
- [183] L. Capaldo, D. Ravelli, "Hydrogen Atom Transfer (HAT): A Versatile Strategy for Substrate Activation in Photocatalyzed Organic Synthesis", *European Journal of Organic Chemistry* **2017**, 2056–2071.
- [184] R. E. March, J. F. Todd (Hrsg.) *Practical Aspects of Trapped Ion Mass Spectrometry, Volume IV: Theory and Instrumentation*, CRC Press, Boca Raton, **2017**.
- [185] P. J. Linstrom, W. G. Mallard (Hrsg.), "NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69", zu finden unter <https://webbook.nist.gov/>, **2018**, letzter Aufruf am 08.01.2020.
- [186] F. Tureček, "1-Phenylethenol: The enol form of acetophenone. Preparation, ionization energy and the heat of formation in the gas phase", *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 4219–4222.
- [187] E. Hasegawa, M. Kamata, "Photoinduced Electron Transfer Reactions of Oxiranes and Epoxy Ketones" in *CRC handbook of organic photochemistry and photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, F. Lenci), CRC Press, Boca Raton, **2004**.

- [188] M. Schmittel, A. Burghart, "Understanding Reactivity Patterns of Radical Cations", *Angewandte Chemie (Int. Ed. in Englisch)* **1997**, *36*, 2550–2589.
- [189] X. Zhang, J. Ma, S. Li, M.-D. Li, X. Guan, X. Lan, R. Zhu, D. L. Phillips, "Ketyl Radical Formation via Proton-Coupled Electron Transfer in an Aqueous Solution versus Hydrogen Atom Transfer in Isopropanol after Photoexcitation of Aromatic Carbonyl Compounds", *The Journal of Organic Chemistry* **2016**, *81*, 5330–5336.
- [190] S. Yabumoto, S. Shigeto, Y.-P. Lee, H.-o. Hamaguchi, "Ordering, interaction, and reactivity of the low-lying  $\pi\pi^*$  and  $\pi\pi^*$  excited triplet states of acetophenone derivatives", *Angewandte Chemie (Int. Ed. in Englisch)* **2010**, *49*, 9201–9205.
- [191] S. Srivastava, E. Yourd, J. P. Toscano, "Structural Differences between  $\pi\pi^*$  and  $n\pi^*$  Acetophenone Triplet Excited States as Revealed by Time-Resolved IR Spectroscopy", *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6173–6174.
- [192] A. G. Griesbeck, H. Heckroth, "Stereoselective Synthesis of 2-Aminocyclobutanol via Photocyclization of  $\alpha$ -Amido Alkylaryl Ketones: Mechanistic Implications for the Norrish/Yang Reaction", *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 396–403.
- [193] P. J. Wagner, "Solvent effects on type II photoelimination of phenyl ketones", *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 5898–5901.
- [194] A. Henne, H. Fischer, "Enols from Norrish Type II Cleavage of Carbonyl Compounds in Solution", *Angewandte Chemie (Int. Ed. in Englisch)* **1976**, *15*, 435.
- [195] D. A. Makeiff, K. Vishnumurthy, J. C. Sherman, "Ketonization of Incarcerated Acetophenone Enol", *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 9558–9559.
- [196] M. Schmittel, "Umpolung of ketones via enol radical cations" in *Topics Current Chemistry. Photoinduced Electron Transfer* (Hrsg.: J. Mattay), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1994**.
- [197] S. L. Mattes, S. Farid, "Photochemical electron transfer reactions of olefins and related compounds" in *Organic Photochemistry* (Hrsg.: A. Padwa), Marcel Dekker Inc., New York, **1983**.
- [198] F. G. Bordwell, J. P. Cheng, M. J. Bausch, "Acidities of radical cations derived from remotely substituted and phenyl-substituted fluorenes", *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 2867–2872.
- [199] F. G. Bordwell, J. P. Cheng, M. J. Bausch, "Acidities of radical cations derived from cyclopentadienes and 3-aryl-1,1,5,5-tetraphenyl-1,4-pentadienes", *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 2872–2877.
- [200] F. G. Bordwell, J.-P. Cheng, M. J. Bausch, J. E. Bares, "Acidities of radical cations derived from arylacetone nitriles", *Journal of Physical Organic Chemistry* **1988**, *1*, 209–223.
- [201] H. J. Reich, "Bordwell pKa Table", zu finden unter <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/>, **2012**, letzter Aufruf am 09.01.2020.
- [202] F. G. Bordwell, M. J. Bausch, J. C. Branca, J. A. Harrelson, "Acidities of benzyl phenyl sulfones and of the corresponding radical cations. Homolytic bond dissociation energies (BDEs) of  $\alpha$ -C-H bonds in benzyl phenylsulfones", *Journal of Physical Organic Chemistry* **1988**, *1*, 225–239.
- [203] X. Zhang, F. G. Bordwell, "Acidities and homolytic bond dissociation energies of the acidic carbon-hydrogen bonds in radical cations", *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 4163–4168.
- [204] A. Casarez, "Radical Cations $\bullet+$ : Generation, Reactivity, Stability. MacMillan Group Meeting 04/27/2011", zu finden unter <https://de.scribd.com/document/123195882/Radical-Cations-Generation-Reactivity-Stability>, letzter Aufruf am 09.01.2020.
- [205] J. Mattay, "Charge Transfer and Radical Ions in Photochemistry", *Angewandte Chemie (Int. Ed. in Englisch)* **1987**, *26*, 825–845.

- [206] I. R. Gould, S. Farid, "Dynamics of Bimolecular Photoinduced Electron-Transfer Reactions", *Accounts of Chemical Research* **1996**, *29*, 522–528.
- [207] T. Unglaub, "Entwicklung und Realisierung einer quantitativen HPLC-Analytik", *Bericht im Rahmen des Abschlusspraktikums*, Provdadis-Hochschule, Frankfurt am Main, **2017**.
- [208] T. Niedermeyer, M. Strohalm, "mMass as a software tool for the annotation of cyclic peptide tandem mass spectra; siehe auch: <http://www.mmass.org/>", *Public Library of Science ONE (PloS ONE)* **2012**, *7*, e44913.
- [209] L. Patiny, A. Borel, "ChemCalc: a building block for tomorrow's chemical infrastructure", *Journal of chemical information and modeling* **2013**, *53*, 1223–1228.
- [210] Y. Liu, Y. Zhang, "A new method for the synthesis of  $\gamma$ -oxobutyronitriles via addition of aroyl chlorides to acrylonitrile promoted by samarium metal in DMF", *Journal of Chemical Research* **2004**, 163–164.
- [211] H. Saraví Cisneros, S. Laurella, D. L. Ruiz, A. Ponzinibbio, P. E. Allegretti, J. J. P. Furlong, "Spectrometric Study of the Nitrile-Ketenimine Tautomerism", *International Journal of Spectroscopy* **2009**, 1–18.
- [212] S. Trofimenko, E. L. Little, H. F. Mower, "Tricyanomethane (Cyanofom), Carbamylidcyanomethane, and Their Derivatives", *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 433–438.
- [213] M. Alajarin, M. Marin-Luna, A. Vidal, "Recent Highlights in Ketenimine Chemistry", *European Journal of Organic Chemistry* **2012**, 5637–5653.
- [214] H. J. P. de Lijser, D. R. Arnold, "Radical Ions in Photochemistry. 44. The Photo-NOCAS Reaction with Acetonitrile as the Nucleophile", *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 8432–8438.
- [215] W. Adam, R. S. Oestrich, "Two-Photon Chemistry in the Laser Jet: Photochemistry of the Diphenylhydroxymethyl Radical", *Chemische Berichte* **1992**, *125*, 2463–2466.
- [216] L. J. Johnston, "Photochemistry of radicals and biradicals", *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 251–266.
- [217] M. Sakamoto, X. Cai, M. Fujitsuka, T. Majima, "Solvent effect on the deactivation processes of benzophenone ketyl radicals in the excited state", *The Journal of Physical Chemistry. A* **2006**, *110*, 11800–11808.
- [218] L. J. Johnston, D. J. Loughnot, V. Wintgens, J. C. Scaiano, "Photochemistry of diphenylketyl radicals: spectroscopy, kinetics, and mechanisms", *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 518–524.
- [219] T. Jungbluth, "Experimente im Rahmen einer nicht abgeschlossenen Projektarbeit (Studiengang Master of Chemical Engineering)", *Projektarbeit*, Provdadis-Hochschule, Frankfurt am Main, **2016**.
- [220] T. Unglaub, "Untersuchungen zur Photochemie von Butyrophenon", *Bachelor Thesis*, Provdadis-Hochschule, Frankfurt am Main, **2017**.
- [221] T. Jungbluth, "Experimente im Rahmen einer Projektarbeit (Studiengang Master of Chemical Engineering)", *Projektarbeit*, Provdadis-Hochschule, Frankfurt am Main, **2016**.
- [222] B. Sahlmann, "Firma Sahlmann Photochemical Solutions", zu finden unter [http://www.sahlmann-ps.de/pages\\_de/index.html](http://www.sahlmann-ps.de/pages_de/index.html), letzter Aufruf am 12.02.2020.
- [223] M. Jang, B. H. Lim, H. J. Ryu, B. S. Park, "Temperature dependent product distribution in photolysis of o-alkylphenacyl benzoates", *Tetrahedron Letters* **2013**, *54*, 7175–7179.
- [224] E. S. Huyser, D. C. Neckers, "The Photochemical Reactions of Alkyl Phenylglyoxalates in Alcohols", *The Journal of Organic Chemistry* **1964**, *29*, 276–278.

- [225] J. Literák, S. Relich, P. Kulhánek, P. Klán, "Temperature dependent photochemical cleavage of 2,5-dimethylphenacyl esters", *Molecular diversity* **2003**, *7*, 265–271.
- [226] L. Patiny, A. Borel, "ChemCalc-Rechner", zu finden unter <http://www.chemcalc.org>, **2019**, letzter Aufruf am 16.02.2020.
- [227] L. Jing, L. P. Guler, J. J. Nash, H. I. Kenttämäa, "Quantitative determination of the selectivities of five different phenyl radicals in hydrogen atom abstraction from ethanol", *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2004**, *15*, 913–919.
- [228] M. P. Meyer, J. P. Klinman, "Investigating inner-sphere reorganization via secondary kinetic isotope effects in the C-H cleavage reaction catalyzed by soybean lipoxygenase: tunneling in the substrate backbone as well as the transferred hydrogen", *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 430–439.
- [229] S. Irei, J. Rudolph, L. Huang, J. Auld, F. Collin, D. Hastie, "Laboratory studies of carbon kinetic isotope effects on the production mechanism of particulate phenolic compounds formed by toluene photooxidation: a tool to constrain reaction pathways", *The Journal of Physical Chemistry. A* **2015**, *119*, 5–13.
- [230] E. B. Abuin, M. V. Encina, E. A. Lissi, "A comparison between gas and liquid phase photochemistry of 2-pentanone", *Journal of Photochemistry* **1974**, *3*, 143–150.
- [231] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin, "GESTIS-Stoffdatenbank. Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung", zu finden unter <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp>, letzter Aufruf am 12.02.2020.
- [232] N. Suzuki, Y. Kazui, Y. Izawa, "Photochemical (2 + 2) cycloaddition of and thermal decomposition to n-methylacridone and acetone: chemiluminescence as a probe of possible formation of 1,2-dioxetanes", *Tetrahedron Letters* **1982**, *23*, 95–96.
- [233] A. Krebs, H. Schmalstieg, O. Jarchow, K.-H. Klaska, "Isolierbare Cyclobutadiene, IV. - Reaktionen von Singulett- und Triplett-Sauerstoff mit einem isolierbaren Cyclobutadien. Eine Dioxetan-Dioxetan-Umlagerung.", *Tetrahedron Letters* **1980**, *21*, 3171–3174.
- [234] D. A. Evans, "Evans pKa-table", zu finden unter [http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans\\_pKa\\_table.pdf](http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf), **2005**, letzter Aufruf am 16.02.2020.
- [235] W. Reusch, "Virtual Textbook of Organic Chemistry", zu finden unter <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/photchem.htm>, **2013**, letzter Aufruf am 13.12.2019.
- [236] Y. Yoshimi, S. Hayashi, K. Nishikawa, Y. Haga, K. Maeda, T. Morita, T. Itou, Y. Okada, N. Ichinose, M. Hatanaka, "Influence of solvent, electron acceptors and arenes on photochemical decarboxylation of free carboxylic acids via single electron transfer (SET)", *Molecules* **2010**, *15*, 2623–2630.
- [237] N. P. Schepp, L. J. Johnston, "Reactivity of Radical Cations. Effect of Radical Cation and Alkene Structure on the Absolute Rate Constants of Radical Cation Mediated Cycloaddition Reactions", *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 2872–2881.
- [238] J. Prousek, "Radical Ions Chemistry. Radical Cations Reactions.", *Chemické Listy* **1995**, *89*, 144–156.
- [239] J. Gersdorf, J. Mattay, H. Goerner, "Radical cations. 3. Photoreactions of biacetyl, benzophenone, and benzil with electron-rich alkenes", *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 1203–1209.
- [240] P. W. Goetz (Hrsg.) *The new encyclopædia Britannica, 15th Ed. Micropædia - Ready Reference*, Encyclopædia Britannica, Chicago, **1986**.

- [241] H. Lutz, E. Breheret, L. Lindqvist, "Effects of solvent and substituents on the absorption spectra of triplet acetophenone and the acetophenone ketyl radical studied by nanosecond laser photolysis", *The Journal of Physical Chemistry* **1973**, *77*, 1758–1762.
- [242] G. E. Adams, R. L. Willson, "Ketyl radicals in aqueous solution pulse radiolysis study", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1973**, *69*, 719–729.
- [243] H. Lutz, L. Lindqvist, "Nanosecond laser photolysis of acetophenone in organic solvents", *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1971**, 493–494.
- [244] I. Carmichael, W. P. Helman, G. L. Hug, "Extinction Coefficients of Triplet–Triplet Absorption Spectra of Organic Molecules in Condensed Phases: A Least-Squares Analysis", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1987**, *16*, 239–260.
- [245] I. Carmichael, G. L. Hug, "Triplet–Triplet Absorption Spectra of Organic Molecules in Condensed Phases", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1986**, *15*, 1–250.
- [246] Firma Philips bzw. Signify Switzerland AG, 8910 Affoltern am Albis, Schweiz, "UV-B Narrowband PL-L/PL-S - Produktspezifikationen bzw. Datenblatt zum Artikel PL-S 9W/01/2P 1CT/6X10BOX (UVB-Lampe für Lichttherapie)", zu finden unter <https://www.lighting.philips.ch/prof/konventionelle-lampen-und-leuchtstofflampen/speziallampen/phototherapy/uv-b/uv-b-narrowband-pl-l-pl-s>, **2019**, letzter Aufruf am 14.02.2020.
- [247] E. A. Jefferson, J. R. Keeffe, A. J. Kresge, "Characterization of the indan-1-one keto–enol system", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1995**, *15*, 2041–2046.
- [248] Y. Chiang, A. J. Kresge, M. Capponi, J. Wirz, "Direct Observation of Acetophenone Enol Formed by Photohydration of Phenylacetylene", *Helvetica Chimica Acta* **1986**, *69*, 1331–1332.
- [249] T. Shichi, Y. Minamikawa, N. Yasuda, N. Yamada, Y. Okamoto, K. Takagi, "Enantioselective Photopinacolization of Benzophenone and Benzhydrol Intercalated in Mg–Al LDH Interlayers", *Chemistry Letters* **2003**, *32*, 240–241.
- [250] A. Gaplovsky, M. Gaplovsky, S. Toma, J. L. Luche, "Ultrasound effects on the photopinacolization of benzophenone", *The Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 8444–8447.
- [251] S.-i. Wada, Y. Matsushita, K. Obi, "Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy of Jet-Cooled Benzophenone Ketyl Radical", *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 2423–2428.
- [252] A. Demeter, B. László, T. Bérces, "Kinetics of Ketyl Radical Reactions Occurring in the Photoreduction of Benzophenone by Isopropyl Alcohol", *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1988**, *92*, 1478–1485.
- [253] S. A. Weiner, "Behavior of photochemically generated ketyl radicals. Modified mechanism for benzophenone photoreduction", *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 425–429.
- [254] J. N. Pitts, R. L. Letsinger, R. P. Taylor, J. M. Patterson, G. Recktenwald, R. B. Martin, "Photochemical Reactions of Benzophenone in Alcohols 1", *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 1068–1077.
- [255] N. Filipescu, F. L. Minn, "Photoreduction of benzophenone in isopropyl alcohol", *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1544–1547.
- [256] I. H. Leaver, G. Ramsay, "Trapping of radical intermediates in the photoreduction of benzophenone", *Tetrahedron* **1969**, *25*, 5669–5675.
- [257] W. M. Moore, M. Ketchum, "The Quenching Effect of Naphthalene on the Photoreduction of Benzophenone", *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 1368–1371.

- [258] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science, Sausalito, **2004**.
- [259] C. E. Wayne, R. P. Wayne, *Photochemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2005**.
- [260] K. Volpe, E. E. Podlesny, "Modernization of a Photochemical Reaction for the Undergraduate Laboratory: Continuous Flow Photopinacol Coupling", *Journal of Chemical Education* **2020**, *97*, 586–591.
- [261] P. Natarajan, "Quenching of benzophenone triplets by naphthalene. A physical-organic chemistry experiment", *Journal of Chemical Education* **1976**, *53*, 200–202.
- [262] D. F. Taber, C. M. Paquette, "Photochemistry Is Back in the Undergraduate Organic Laboratory", *Journal of Chemical Education* **2013**, *90*, 1105–1106.
- [263] K. L. Williamson, K. M. Masters, *Macroscale and microscale organic experiments*, 6. Aufl., Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, **2011**.
- [264] J. W. Lehman, *Multiscale operational organic chemistry. A problem-solving approach to the laboratory course*, 2. Aufl., Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, **2009**.
- [265] Luzchem Research Inc., zu finden unter [www.luzchem.com/edu/docstore](http://www.luzchem.com/edu/docstore) (veraltet); <https://www.luzchem.com/> (aktuell), **2002**, letzter Aufruf am 04.08.2016 (alte URL), 21.02.2020 (neue URL).
- [266] N. T. Meuter, "Extraktion, Lumineszenz und photochemisches Verhalten von Aesculin aus Kastanienzweigen - Schulversuche mit Aesculin", *Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt*, Bergische Universität Wuppertal, **2012**.
- [267] P. Drosky, M. Sander, K. Nakata, H.-U. Siehl, K.-P. Zeller, S. Berger, D. Sicker, "Die optischen Aufheller Fraxin und Aesculin", *Chemie in unserer Zeit* **2014**, *48*, 450–459.
- [268] S. Henkel, "Ein Experimentierkasten zum Thema Lumineszenz", *Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt*, Philips-Universität Marburg, **2011**.
- [269] J. Bülle, A. Hüttermann, *Das Basiswissen der organischen Chemie. Die wichtigsten organischen Reaktionen im Labor und in der Natur*, Thieme, Stuttgart, **2000**.
- [270] J. S. Swenton, "Photochemistry of organic compounds. II, Carbonyl compounds", *Journal of Chemical Education* **1969**, *46*, 217–226.
- [271] B. Marciniak, "Photochemistry of phenyl alkyl ketones: The "Norrish type II" photoreaction: An organic photochemistry experiment", *Journal of Chemical Education* **1988**, *65*, 832–834.
- [272] N. J. Turro, "Photochemical reactivity", *Journal of Chemical Education* **1967**, *44*, 536–537.
- [273] J. N. Pitts, "Relations between molecular structure and photodecomposition modes", *Journal of Chemical Education* **1957**, *34*, 112–121.
- [274] L. Stäudel, "Stationenlernen im Chemiunterricht - Eine Einführung", *Naturwissenschaften im Unterricht Chemie* **2000**, *11*, 2–5.
- [275] S. Solomon, A. Fulep-Poszmik, G. Kulp, H. Yu, "Addition of IBr to fatty acids on the overhead projector", *Journal of Chemical Education* **1992**, *69*, 66–67.
- [276] V. Alberts, R. M. Carman, "The reaction of propene with iodine bromide", *Australian Journal of Chemistry* **1980**, *33*, 455–459.
- [277] D. Holde, A. Gorgas, "Über Additionsprodukte von Jodmonobromid und unterjodiger Säure an ungesättigte Körper (II.)", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1926**, *59*, 113–115.
- [278] H.-J. Fiebig, "Ergebnisse von Ringversuchen zur Bestimmung der Iodzahl", *Fett Wissenschaft Technologie/Fat Science Technology* **1991**, *93*, 13–19.
- [279] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 22. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

- [280] M. C. Pirrung, *The synthetic organic chemist's companion*, Wiley-Interscience, Hoboken, **2007**.
- [281] M. Casey, J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Advanced practical organic chemistry*, 2. Aufl., Springer Science+Business Media, LLC, New York, **1990**.
- [282] C. Peppe, R. Pavão das Chagas, "Indium(I) Bromide-Mediated Reductive Coupling of  $\alpha,\alpha$ -Dichloroketones to 1-Aryl-butane-1,4-diones", *Synlett* **2004**, 1187–1190.
- [283] Chemikalienlieferant Alpha Aesar, zu finden unter <https://www.alfa.com/de>, **2020**, letzter Aufruf am 19.02.2020.
- [284] Chemikalienlieferant TCI Chemicals, zu finden unter <https://www.tcichemicals.com/de/de/>, letzter Aufruf am 12.02.2020.
- [285] Chemikalienlieferant TCI Chemicals Deutschland GmbH, "Produktbezeichnung: 2,4-Dinitrophenylhydrazine (contains HCl) Ethanol Solution, for TLC Stain", zu finden unter <https://www.tcichemicals.com/eshop/de/de/commodity/D2968/>, letzter Aufruf am 19.02.2020.
- [286] S. E. Branz, "A Primer to Mechanism in Organic Chemistry (Sykes, Peter)", *Journal of Chemical Education* **1996**, 73, A312-A314.
- [287] T. Shinmyozu, R. Nogita, M. Akita, C. Lim., "Photochemical Synthesis of Cage Compounds" in *CRC handbook of organic photochemistry and photobiology* (Hrsg.: W. M. Horspool, F. Lenci), CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [288] P. E. Eaton, T. W. Cole, "Cubane", *Journal of the American Chemical Society* **1964**, 86, 3157–3158.
- [289] T. Schröder, M. Gartner, T. Grab, S. Bräse, "A new azide staining reagent based on "click chemistry"", *Organic & Biomolecular Chemistry* **2007**, 5, 2767–2769.
- [290] H. J. Bader, B. Lutz, P. Pfeifer, *Konkrete Fachdidaktik Chemie*, 3. Aufl., Oldenbourg, München, **2011**.
- [291] Bayerisches Staatsministerium für Unterricht und Kultus, München, "Lehrplan für das Gymnasium in Bayern. Lehrplan des achtjährigen Gymnasiums", zu finden unter [http://www.gym8-lehrplan.bayern.de/content/serv/3.1.neu/g8.de/id\\_26195.html](http://www.gym8-lehrplan.bayern.de/content/serv/3.1.neu/g8.de/id_26195.html), **2004**, letzter Aufruf am 06.02.2020.
- [292] E. E. Kwan, S. G. Huang, "Structural Elucidation with NMR Spectroscopy: Practical Strategies for Organic Chemists", *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, 2671–2688.
- [293] L. Horner, K. Dickerhof, "Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung, 73. Die Reduktion prochiraler Alkyl(aryl)ketone zu Carbinolen und Pinakolen mit Alkali amalgamen", *Liebigs Annalen der Chemie* **1984**, 1240–1257.
- [294] NIST Mass Spectrometry Data Center, W. E. Wallace, director, "Mass Spectra", in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, P.J. Linstrom and W.G. Mallard (Hrsg.), zu finden unter <https://webbook.nist.gov/>, **2018**, letzter Aufruf am 08.01.2020.
- [295] A. Clerici, O. Porta, "Reduction of aromatic carbonyl compounds promoted by titanium trichloride in basic media. Stereochemistry studies", *The Journal of Organic Chemistry* **1985**, 50, 76–81.
- [296] B. V. Lyalin, K. I. Kashparov, V. A. Petrosyan, "Electrosynthesis of 3,4-diphenylhexane-3,4-diol by the propiophenone reduction in dimethylformamide", *Russian Journal of Electrochemistry* **2006**, 42, 802–804.
- [297] W. Robien, "CSEARCH-Datenbank und Server", zu finden unter <https://nmrpredict.orc.univie.ac.at/>, **2017**, letzter Aufruf am 12.02.2020.

- [298] H. J. Reich, "Structure Determination Using Spectroscopic Methods", zu finden unter <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/06-cmr-03-shift-effects.htm>, **2018**, letzter Aufruf am 19.02.2020.
- [299] H. Duddeck, "Spektroskopie in der Organischen Chemie - Die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung", zu finden unter [http://www.akoci.uni-hannover.de/ak-duddeck/pdf/pdf-spektr-info/CNMR-Chemische\\_Verschiebung.pdf](http://www.akoci.uni-hannover.de/ak-duddeck/pdf/pdf-spektr-info/CNMR-Chemische_Verschiebung.pdf), **2007**, letzter Aufruf am 19.02.2020.
- [300] W. Adam, "The Chemistry of 1,2-Dioxetanes" in *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Hrsg.: A. R. Katritzky, A. J. Boulton), Academic Press Inc, New York, **1977**.
- [301] J. C. Hummelen, T. M. Luider, D. Oudman, J. N. Koek, H. Wynberg, "1,2-dioxetanes: Luminescent and nonluminescent decomposition, chemistry, and potential applications." in *Luminescence Techniques in Chemical and Biochemical Analysis* (Hrsg.: W. R. G. Baeyens, D. De Keukeleire, and K. Korkidis), Marcel Dekker Inc., New York, **1991**.
- [302] E. W. Meijer, H. Wynberg, "The synthesis and chemiluminescence of stable 1,2-dioxetane: An organic chemistry laboratory experiment", *Journal of Chemical Education* **1982**, *59*, 1071–1072.
- [303] N. J. Turro, P. Lechtken, N. E. Schore, G. Schuster, H. C. Steinmetzer, A. Yekta, "Tetramethyl-1,2-dioxetane. Experiments in chemiexcitation, chemiluminescence, photochemistry, chemical dynamics, and spectroscopy", *Accounts of Chemical Research* **2002**, *7*, 97–105.
- [304] A. S. K. Hashmi, M. Bührle, M. Wölfle, M. Rudolph, M. Wieteck, F. Rominger, W. Frey, "Gold catalysis: tandem reactions of diyne-diols and external nucleophiles as an easy access to tricyclic cage-like structures", *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 9846–9854.
- [305] V. Amarnath, D. C. Anthony, K. Amarnath, W. M. Valentine, L. A. Wetterau, D. G. Graham, "Intermediates in the Paal-Knorr synthesis of pyrroles", *The Journal of Organic Chemistry* **1991**, *56*, 6924–6931.
- [306] V. Amarnath, K. Amarnath, "Intermediates in the Paal-Knorr Synthesis of Furans", *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 301–307.
- [307] G. Szakal-Quin, D. G. Graham, D. S. Millington, D. A. Maltby, A. T. McPhail, "Stereoisomer effects on the Paal-Knorr synthesis of pyrroles", *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*, 621–624.
- [308] V. K. R. Garapati, M. Gravel, "Oxazolium Salts as Organocatalysts for the Umpolung of Aldehydes", *Organic letters* **2018**, *20*, 6372–6375.
- [309] H. Siegel, D. Seebach, "A convenient synthesis of  $^{13}\text{C}$ -bromoform and  $^{13}\text{C}$ -tetrabromomethane from  $^{13}\text{C}$ -iodomethane labelling through  $^{13}\text{C}:\text{CBr}_2$ ", *Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals* **1980**, *17*, 279–287.
- [310] A. Gambi, S. Giorgianni, A. Passerini, R. Visinoni, S. Ghersetti, "Infrared studies of acetophenone and its deuterated derivatives", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1980**, *36*, 871–878.
- [311] S. Baba, K. Kawai, "Studies on drug metabolism by use of isotopes. XI. Studies on synthesis and physiochemical features of  $^2\text{H}$ -labeled l-ephedrine on benzene ring", *Yakugaku zasshi (Journal of the Pharmaceutical Society of Japan)* **1974**, *94*, 783–787.
- [312] K. Chantrapromma, W. D. Ollis, I. O. Sutherland, "Base catalysed rearrangements involving ylide intermediates. Part 18. Competing [1,2], [1,3], and [1,4] rearrangements of ammonium ylides", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1983**, 1049–1061.
- [313] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), "Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)", zu finden unter <https://sdfs.db.aist.go.jp>, **2018**, letzter Aufruf am 19.02.2020.

- [314] J. Zimmermann, E. von Angerer, "Estrogenic and antiestrogenic activities of 2,4-diphenylfuran-based ligands of estrogen receptors alpha and beta", *The Journal of steroid biochemistry and molecular biology* **2007**, *104*, 259–268.
- [315] G. A. Parada, Z. K. Goldsmith, S. Kolmar, B. Pettersson Rimgard, B. Q. Mercado, L. Hammarström, S. Hammes-Schiffer, J. M. Mayer, "Concerted proton-electron transfer reactions in the Marcus inverted region", *Science* **2019**, *364*, 471–475.
- [316] A. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. G. Ghetti, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 3. Aufl., CRC Press, Boca Raton, **2012**.
- [317] T. M. Safko, S. Jiang, L. Zhang, Q. Zhang, R. G. Weiss, "Proton-coupled charge-transfer reactions and photoacidity of N,N-dimethyl-3-arylpropan-1-ammonium chloride salts", *Photochemical & Photobiological Sciences* **2017**, *16*, 972–984.
- [318] S. Hammes-Schiffer, A. A. Stuchebrukhov, "Theory of coupled electron and proton transfer reactions", *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6939–6960.
- [319] C. Costentin, D. H. Evans, M. Robert, J.-M. Savéant, P. S. Singh, "Electrochemical approach to concerted proton and electron transfers. Reduction of the water-superoxide ion complex", *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12490–12491.
- [320] P. Suppan, "The importance of the electrostatic interaction in condensed-phase photoinduced electron transfer", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1986**, *82*, 509–511.
- [321] R. Akaba, Y. Niimura, T. Fukushima, Y. Kawai, T. Tajima, T. Kuragami, A. Negishi, M. Kamata, H. Sakuragi, K. Tokumaru, "Photoinduced electron-transfer carbon-carbon bond cleavage of radical cations of carbonyl compounds in solution. 2,4,6-Triphenylpyrylium salt-sensitized oxygenation of aralkyl ketones and aldehydes", *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 4460–4464.
- [322] H. Roth, N. Romero, D. Nicewicz, "Experimental and Calculated Electrochemical Potentials of Common Organic Molecules for Applications to Single-Electron Redox Chemistry", *Synlett* **2016**, *27*, 714–723.
- [323] T. Fuchigami, M. Atobe, S. Inagi, *Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry. Synthesis, Materials, Devices*, John Wiley & Sons, Chichester,, **2015**.
- [324] P. J. Boon, M. C. R. Symons, K. Ushida, T. Shida, "Radical-cations of aldehydes and ketones generated by ionizing radiation: an electron spin resonance study", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1984**, 1213–1220.
- [325] M. Sena, J. M. Riveros, "Ring-Hydrogen Participation in the Keto-Enol Isomerization of the Acetophenone Radical Cation", *Chemistry - A European Journal* **2000**, *6*, 785–793.
- [326] K. M. Tibbetts, T. Bohinski, K. Munkerup, M. Tarazkar, R. Levis, "Controlling dissociation of alkyl phenyl ketone radical cations in the strong-field regime through hydroxyl substitution position", *The Journal of Physical Chemistry. A* **2014**, *118*, 8170–8176.
- [327] Chemikalienlieferant Reiss-Laborbedarf, zu finden unter <https://www.reiss-laborbedarf.de>, **2020**, letzter Aufruf am 12.02.2020.
- [328] Chemikalienlieferant Sigma-Aldrich, zu finden unter <https://www.sigmaaldrich.com/germany.html>, **2020**, letzter Aufruf am 12.02.2020.
- [329] Chemikalienlieferant Merckmillipore, zu finden unter <https://www.merckmillipore.com/DE/de>, **2020**, letzter Aufruf am 12.02.2020.