

Photooximierung von Methylgruppen in gesättigten Kohlenwasserstoffen

Eugen Müller* und Alfred E. Böttcher

Chemisches Institut der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle 18

Eingegangen am 22. Oktober 1974

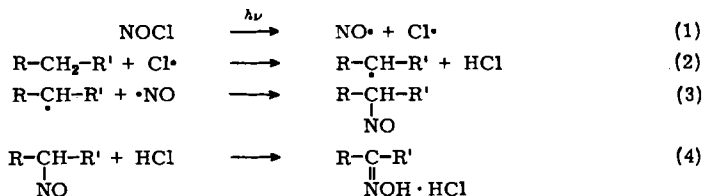
Die direkte Photooximierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Nitrosylchlorid wird untersucht. Durch eine neue, wasserfreie Aufarbeitungsmethode findet man bei allen untersuchten Verbindungen, daß auch Methylgruppen unter Bildung von Aldoximen reagieren.

Photooxidation of Methyl Groups in Saturated Hydrocarbons

The direct photooxidation of saturated hydrocarbons with nitrosyl chloride is investigated. By a new method of anhydrous work up it is found that in all the compounds examined, the methyl groups also react to form aldoximes.

Vor wenigen Jahren wurde der ausschließliche Angriff des Nitrosylchlorids als oxim-bildendes Agens auf Methylengruppen bei der Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe als eine Anomalie dieser Reaktion angesehen¹⁾. Die Bildung von Aldoximen wurde nur bei aktivierten Methylgruppen wie z. B. beim Toluol²⁾ und Methylcyclopropan³⁾ gefunden. In gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen sollte selbst beim 2,4-Dimethyl- und 2,2,4-Trimethylpentan nur jeweils das eine sekundäre C-Atom photooximiert werden⁴⁾.

Das vermeintlich inerte Verhalten der primären CH-Bindungen hat entscheidend mit dazu beigetragen, daß der anfänglich von vielen Autoren angenommene Mechanismus dieser Reaktion in Zweifel gezogen wurde^{1,5)}. Diesem Mechanismus zufolge schließt sich an die Photolyse des Nitrosylchlorids (1) die Alkylradikalbildung durch Chloratome (2) an.



¹⁾ E. Müller, *Pure Appl. Chem.* **16**, 153 (1968).

²⁾ E. V. Lynn, *J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 1045 (1923).

³⁾ G. Fiedler, Dissertation, Univ. Tübingen 1966.

⁴⁾ A. Deschamps, P. Baumgartner und C. Roux-Guerraz, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **260**, 4514 (1965).

⁵⁾ M. Julliard, *Bull. Soc. Chim. France* **1970**, 2001.

Da man bei der Photooximierungsreaktion eine Radikalotropie ausschließen kann^{6, 7)}, sollten die gemäß Gleichung (3) und (4) gebildeten Oxime eine Produktverteilung aufweisen, wie sie bei der Photochlorierung mit molekularem Chlor zu finden ist.

Die bis dahin bekannten experimentellen Ergebnisse widersprachen jedoch einem Reaktionsschritt nach Gleichung (2) und legten den Gedanken an einen „Käfig“-Mechanismus der Photooximierungsreaktion gesättigter Kohlenwasserstoffe nahe¹⁾. Diese nicht erklärbare Anomalie der Photooximierung lediglich von CH₂-Gruppen in gesättigten Kohlenwasserstoffen regte uns zu weiterer Bearbeitung dieser Frage an.

In einer vorangehenden Arbeit⁸⁾ haben wir bereits über die Photooximierung des nur Methylgruppen enthaltenden 2,2,3,3-Tetramethylbutans berichtet. Wir konnten dabei erstmals zeigen, daß Methylgruppen in gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen unter Nitrosierung bzw. Oximierung angegriffen werden. Die bis dahin unverständliche Anomalie war damit hinfällig.

Später stellten Mosher und Bunce⁷⁾ durch kompetitive Photooximierungsversuche fest, daß die relativen Reaktivitäten von prim., sek. und tert. CH-Bindungen denen der Photochlorierung sehr ähnlich sind. Bei diesen Versuchen wurde nicht weiter verfolgt, welche Produkte bei der Reaktion von Methylgruppen gebildet werden.

Bei der Photooximierung von gesättigten aliphatischen Carbonsäuren fanden Barale und Guillemonat⁹⁾ Dicarbonsäuren, deren Herkunft sie mit einem Angriff auf die Methylgruppe zum Aldoxim, dessen Verseifung zum Aldehyd und anschließender Oxidation zur Dicarbonsäure deuteten. Freie Aldoxime gewannen sie nicht. Auch Julliard¹⁰⁾ berichtet über die Bildung von Carbonsäuren als Endprodukte der Photooximierung von Methylgruppen, die bei der Photooximierung zweimal so schnell als bei der Photochlorierung mit molekularem Chlor unter gleichen Reaktionsbedingungen reagieren sollen.

In dieser Arbeit wird über die Photooximierung des 2,2-Dimethylpropans und verschiedener anderer methylsubstituierter Butane, Pentane und Cyclohexane berichtet. In allen Fällen konnten wir feststellen, daß Methylgruppen unter Bildung von Aldoximen reagieren.

A. Photooximierung von Methylgruppen in gesättigten Kohlenwasserstoffen

Die übliche Methode zur Bestimmung der gebildeten Oxime sowie ihrer Isomerenverhältnisse ist die gaschromatographische Untersuchung der nach Hydrolyse erhaltenen Verbindungen. Daß bisher nach diesem Verfahren nur Ketone, aber keine Aldehyde gefunden wurden, liegt sehr wahrscheinlich an der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

Die aus der Reaktionslösung als Öle abgeschiedenen Oxim-hydrochloride enthalten 2–4% Nitrosylchlorid¹¹⁾. Bei der Hydrolyse bildet sich aus dem Nitrosylchlorid und Wasser salpetrige Säure, die etwa entstehende Aldehyde zu Carbonsäuren oxidiert.

Wir haben uns zur Neutralisierung der Hydrochloride einer neuen wasserfreien Methode bedient. Die Grundlage des Verfahrens liegt in der Adsorption des Chlorwasser-

⁶⁾ E. Müller und U. Trense, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2045, 4979.

⁷⁾ M. W. Mosher und N. J. Bunce, *Can. J. Chem.* **49**, 28 (1971).

⁸⁾ E. Müller und A. E. Böttcher, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3083.

⁹⁾ E. Barale und A. Guillemonat, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **268**, 1201 (1969).

¹⁰⁾ M. Julliard, *Bull. Soc. Chim. France* **1973**, 3199.

¹¹⁾ A. A. Artem'ev, A. A. Strel'tsova, E. V. Genkina und K. S. Vul'fson, *Khim. Nauka i. Prom.* **3**, 629 (1958) (russ.) [*C. A.* **53**, 3900 i (1959)].

stoffs an neutralem Aluminiumoxid aus den Lösungen der Oxim-hydrochloride. Als Eluierungsmittel für das feste oder in Lösung aufgetragene Oxim-hydrochlorid werden Lösungsmittelgemische wie z. B. Äther/Methanol benutzt. Nach Abziehen des Eluierungsmittels erhält man in quantitativer Ausbeute die freien Oxime.

Die Bestimmung des Verhältnisses Ketoxim: Aldoxim erfolgte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Das Aldoximproton $\text{RCH}=\text{NOH}$ erscheint bei den *syn*-Oximen im Bereich von $\tau = 2.5-2.9$, bei den *anti*-Oximen bei $3.2-3.6$ ¹²⁾. Diese Signale werden in bezug zum Signal des Protons der Hydroxylgruppe gesetzt, das bei $\tau \approx 0$ liegt und die Gesamt oximmenge vertritt.

Die gebildeten Aldoxime (Tab. 1) wurden zusätzlich über die meist bekannten 2,4-Dinitrophenylhydrazone durch Analyse, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektroskopie identifiziert.

B. Diskussion der Versuchsergebnisse

Aus den Werten der Tab. 1 lassen sich im einzelnen folgende Schlüsse ziehen:

1. Primäre CH-Bindungen reagieren in gesättigten Kohlenwasserstoffen bei der Photooximierung unter Bildung von Aldoximen.

2. In 2,2-Dimethylbutan (4) wird C-4 4.5 mal so schnell oximiert wie die Methylgruppen innerhalb der *tert*-Butylgruppe; in 3 und 5 reagieren Isopropylgruppen 2 mal so leicht wie *tert*-Butylgruppen. Dagegen erfolgt in 8 der Angriff auf Methyl- und Isopropylgruppen annähernd statistisch. Diese Tatsachen kommen in den unterschiedlichen Reaktivitätsdaten zum Ausdruck.

3. Aus den NMR-Spektren geht hervor, daß sich bei Methyl- und Isopropylgruppen *syn*- und *anti*-Oxime im Verhältnis 2:1 bilden, während bei *tert*-Butylgruppen nur die *syn*-Form entsteht.

4. Die relativen Selektivitätsdaten sind im Vergleich zur Photochlorierung etwa doppelt so groß. Unter vergleichbaren Bedingungen (Flüssigphasenchlorierung bei 25°C) verhalten sich die relativen Selektivitäten wie 1:3.5:4.2¹³⁾.

Möglicherweise beruht diese Selektivität darauf, daß die reagierenden Nitrosylchloridmoleküle in der Lösung von vielen Kohlenwasserstoffmolekülen eingeschlossen sind. Bei der Photoanregung entstehen aus den NOCl-Molekülen (evtl. Prädissoziation) jeweils paarweise ein NO- und ein Cl-Radikal im Abstand der NO-Cl-Bindung.

Nimmt man an, daß sich die Alkylradikalbildung sehr schnell an die Photolyse des NOCl anschließt, so befindet sich das neue Kohlenwasserstoff-Radikal immer noch in sehr enger Nachbarschaft zum NO-Radikal und ist von allen anderen möglichen Reaktionspartnern um ein vielfaches weiter entfernt. In einem Käfig¹¹⁾ von Kohlenwasserstoffmolekülen reagieren die Cl- und NO-Radikale mit demselben Kohlenwasserstoffmolekül bzw. -radikal, ehe sie auseinanderdiffundieren können. Die primären Alkylradikale, die auf Grund ihrer höheren Energie dem Käfig teilweise entkommen, ehe sie mit dem NO-Radikal im selben Käfig reagiert haben, werden von Nitrosylchlorid unter Chlorierung abgefangen. Für diesen „cage“-Effekt sprechen auch die aufgefundenen Quantenausbeuten, die eine Radikalkettenreaktion ausschließen ($\Phi = 1$). Weitere Versuche sind im Gange.

¹²⁾ G. J. Karabatsos und R. A. Taller, *Tetrahedron* **24**, 3347 (1968).

¹³⁾ G. A. Russel und H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4031 (1955).

Tab. 1. Photooximierung der Kohlenwasserstoffe 1–10. Ausbeuten an Oximen, Isomerenverteilung, relative Selektivität zwischen prim. und sek. CH-Bindungen sowie chemische Verschiebung der Aldoximprotonen

Nr.	Kohlenwasserstoff	% Oximausb. (bez. auf NOCl)	% Isomerenverteilung der gebildeten Oxime	Relative Selektivität sek. prim.	Chemische Verschiebung τ der Aldoximprotonen <i>syn</i> <i>anti</i>
1	2,2-Dimethylpropan	40	1 a 2,2-Dimethylpropanal-oxim	100	2.83
2	2,3-Dimethylbutan	30	2 a 2,3-Dimethylbutanal-oxim	100	3.42
3	2,2,3-Trimethylbutan	70	3 a 2,3,3-Trimethylbutanal-oxim	58	3.34
			3 b 2,2,3-Trimethylbutanal-oxim	42	2.70
4	2,2-Dimethylbutan	56	4 a 3,3-Dimethylbutanal-oxim	23	3.26
			4 b 2,2-Dimethylbutanal-oxim	16	2.61
			4 c 3,3-Dimethyl-2-butanon-oxim	61	2.79
5	2,2,4-Trimethylpentan	52	5 a 2,4,4-Trimethylpentanal-oxim	24	2.93
			5 b 2,2,4-Trimethylpentanal-oxim	19	2.86
			5 c 2,2,4-Trimethyl-3-pentanon-oxim	57	—
6	2,4-Dimethylpentan	59	6 a 2,4-Dimethylpentanal-oxim	43	3.56
			6 b 2,4-Dimethyl-3-pentanon-oxim	57	—
7	3-Methylpentan	54	7 a 3-Methylpentanal-oxim	15	3.22
			7 b 2-Äthylbutanal-oxim	7	3.50
			7 c 3-Methyl-2-pentanon-oxim	78	7.9
8	2-Methylpentan	61	8 a 4-Methylpentanal-oxim	7	3.37
			8 b 2-Methylpentanal-oxim	16	3.57
			8 c 4-Methyl-2-pentanon-oxim	77	7.5
			8 d 2-Methyl-3-pentanon-oxim	—	—
9	n-Pentan	62	9 a Pentanal-oxim	16	2.66
			9 b 2-Pentanon-oxim	84	2.80
			9 c 3-Pentanon-oxim	—	2.67
10	1,3,5-Trimethyl- cyclohexan	23	10 a 3,5-Dimethyl-1-cyclohexan- carbaldehyd-oxim	32	3.59
			10 b 2,4,6-Trimethylcyclohexanon- oxim	68	3.2

Tertiäre CH-Atome dürften nach den bisherigen Befunden ebenfalls angegriffen werden. Die sehr labilen tert. Nitroso-Verbindungen, die keine Stabilisierung durch Oximbildung erfahren können, werden durch ihre Reaktivität sehr rasch weiter verändert (vgl. *Julliard*¹⁰⁾) und bilden die Quellen zu N-haltigen Nebenprodukten (Nitroverbindungen, Hydroxylaminverbindungen usw.) neben geringen Mengen von chlorierten Stoffen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem *Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg* sowie der *Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

A. Allgemeines

Die zur Photooximierung verwendeten Kohlenwasserstoffe sind im Handel erhältlich. Sie müssen trocken und frei von ungesättigten Verbindungen sein. Sie haben eine gaschromatographisch geprüfte Reinheit von mindestens 99%. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi-Schmelzpunktapparat. — Molekülmassen: MS 9 der Firma Associated Electrical Industries, 70eV. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60, interner Standard TMS. — Die Elementaranalysen wurden am hiesigen Institut durchgeführt. — Säulenchromatographie: Aluminiumoxid Woelm (neutral, Aktivitätsstufe III).

B. Apparatives und allgemeine Reaktionsbedingungen

Die Versuche werden mit der bereits beschriebenen Oximierungsanlage¹⁴⁾ durchgeführt. Als Lichtquelle dient eine Gallium-dotierte Quecksilberhochdruck-Tauchlampe TQ 150 Z₁ der Quarz-lampengesellschaft mbH Hanau mit einem Kühler aus Pyrex-Glas.

Folgende Gasmengen werden bei den Photooximierungsversuchen eingesetzt:

Chlor:	0.34 NI/h (15.17 mmol)
Stickstoffmonoxid:	0.85 NI/h (37.93 mmol)
Chlorwasserstoff:	1.0 NI/h (45.0 mmol)

Die Belichtungsdauer beträgt 1–2 h, die Reaktionstemperatur 13–15°C.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Reaktionslösung wird zunächst unter Kühlung (13–15°C) mit Chlorwasserstoff gesättigt ($\frac{1}{2}$ h). Dann schaltet man die UV-Lampe ein und beginnt nach der Einbrennzeit mit dem Einleiten des katalysierten Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasgemisches unter Beimischung von Chlorwasserstoff. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung, und die Oxim-hydrochloride scheiden sich als viskose Öle bzw. kristallin ab. Nach Beendigung der Chlor/Stickstoffmonoxid-Zufuhr leitet man weitere 30 min Chlorwasserstoff ein, wobei die Lösung im allgemeinen fast farblos und klar wird. Danach wird der durch mitgerissenes Nitrosylchlorid bräunlich gefärbte Inhalt der nachgeschalteten Kühlfalle zusammen mit Chlorwasserstoff der Lösung langsam wieder zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe setzt man die Chlorwasserstoff-Einleitung für weitere 30 min fort und schaltet erst dann die Lampe aus.

Alle Versuche können mit dem gleichen Ergebnis auch mit fertigem Nitrosylchlorid als nitrosierendem Agens durchgeführt werden. Das Nitrosylchlorid wird aus Nitrosylschwefelsäure und Natriumchlorid hergestellt¹⁵⁾ und vor jeder Belichtung frisch destilliert. Bei einer Reaktionsdauer von 1–2 h werden pro Stunde etwa 2 g Nitrosylchlorid eingeleitet.

¹⁴⁾ E. Müller, H. G. Padeken, M. Salamon und G. Fiedler, *Chem. Ber.* **98**, 1893 (1965).

¹⁵⁾ G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Aufl., Bd. I, S. 458, Enke, Stuttgart 1960.

Tab. 2. Photooximierung der Kohlenwasserstoffe 3–10 (s. auch Tab. 1). Eingesetzte Nitrosylchloridmenge, Reaktionsdauer, Ausbeute, Schmelzpunkte der Dinitrophenylhydrazone aus den Aldoximen, deren massenspektrometrisch bestimmte Mol.-Masse sowie Elementaranalyse

Kohlenwasserstoff	NOCl g (mmol)	Reaktionszeit (h)	Ausb. (g)	Oxim	Schmp. (°C)	Dinitrophenylhydrazone Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
3	3.5 (53.5)	2	4.9	3a	122	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₄ (294.3) Gef. 294	Ber. 53.05 6.16 19.04 Gef. 53.44 6.28 18.04 Gef. 53.37 6.23 19.31
4	1.5 (22.9)	1	1.5	3b 4a	155 146	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₄ (280.3) Gef. 280 Gef. 280	Ber. 51.42 5.76 19.99 Gef. 51.44 5.72 20.10 Gef. 51.45 5.74 19.85
5	2.8 (42.7)	1½	3.2	4b 5a	145 122	C ₁₄ H ₂₀ N ₄ O ₄ (308.3) Gef. 308 Gef. 308	Ber. 54.53 6.54 18.17 Gef. 54.46 6.61 18.39 Gef. 54.57 6.58 18.06
6	2.8 (42.7)	2	3.3	6a	102	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₄ (294.3) Gef. 294	Ber. 53.05 6.16 19.04 Gef. 52.99 6.05 19.24
7	1.8 (27.5)	1	1.7	7a	92	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₄ (280.3) Gef. 280 Gef. 280	Ber. 51.42 5.76 19.99 Gef. 51.43 5.93 20.20 Gef. 51.39 5.64 18.89
8	1.9 (29.5)	1	2.1	8a	97	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₄ (280.3) Gef. 280 Gef. 280	Ber. 51.42 5.76 19.99 Gef. 51.42 5.75 20.03 Gef. 51.38 5.78 20.04
9	2 (30.5)	1½	1.9	8b 9a	103 98	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₄ (266.3) Gef. 266	Ber. 49.62 5.30 21.04 Gef. 49.63 5.28 21.16
10	3.3 (50.4)	2	1.8	10a	136	C ₁₅ H ₂₀ N ₄ O ₄ (320.3) Gef. 320	Ber. 56.77 5.40 17.66 Gef. 56.78 5.31 18.07

Aufarbeitung: Der gesamte Inhalt des Belichtungsgefäßes wird auf eine Säule gegeben, die mit etwa 50 g Aluminiumoxid gefüllt ist. Mit dem eingesetzten Kohlenwasserstoff als Eluierungsmittel werden die löslichen Verbindungen eluiert. Die Oxim-hydrochloride bleiben auf der Säule und werden nochmals mit dem Kohlenwasserstoff gespült. Anschließend wird das Belichtungsgefäß, an dessen Wänden noch Reste von Oxim-hydrochlorid haften, mit Äther/Methanol (90:10) abgespült. Mit diesem Lösungsmittelgemisch werden die Oxim-hydrochloride auf der Säule in die freien Oxime übergeführt und eluiert. Nach Abziehen des Eluierungsmittels im Rotationsverdampfer erhält man in quantitat. Ausb. die freien Oxime teils als gelbe Öle, teils in kristalliner Form. Auf der Säule verbleiben die polymeren, teerigen Produkte.

Die auf diese Weise erhaltenen freien Oxime werden ohne weitere Behandlung zur Bestimmung des Verhältnisses Ketoxim/Aldoxim NMR-spektroskopisch untersucht und anschließend in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone übergeführt. Durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, Petroläther/Äther 95:5) lassen sich die isomeren 2,4-Dinitrophenylhydrazone trennen. Sie werden danach aus wäßr. Äthanol umkristallisiert.

C. Photooximierung der einzelnen Kohlenwasserstoffe

2,2-Dimethylpropanal-oxim (1a): 80 ml **1** werden bei -20°C innerhalb 2 h mit 4 g Nitrosylchlorid (61 mmol) photooximiert. Das gebildete Oxim-hydrochlorid scheidet sich als gelbes Öl am Boden des Belichtungsgefäßes ab und kristallisiert zum Teil an den Wänden des Kühlers aus. Nach der Aufarbeitung erhält man 2.6 g Oxim als hellgelbes Öl, das nach längerem Stehenlassen bei Raumtemp. teilweise kristallisiert. Ausb. 42% (bez. auf NOCl).

2,4-Dinitrophenylhydrizon: Schmp. 210°C .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (266.3) Ber. C 49.62 H 5.30 N 21.04

Gef. C 49.62 H 5.24 N 20.93 Mol.-Masse 266 (MS)

2,3-Dimethylbutanal-oxim (2a): 80 ml **2** werden $1\frac{1}{2}$ h mit 3.2 g NOCl (48.9 mmol) photooximiert. Das Oxim-hydrochlorid setzt sich nach 15 min in kleinen Tröpfchen am Boden des Gefäßes ab. Die Reaktionslösung ist am Ende der Belichtung klar und fast farblos. Nach einiger Zeit färbt sie sich unter der Entwicklung von nitrosen Gasen grün-blau. Die Aufarbeitung des Oxim-hydrochlorids ergibt 1.7 g Oxim als blaßgelbes Öl. Ausb. 30% (bez. auf NOCl).

2,4-Dinitrophenylhydrizon: Schmp. 123°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ (280.3) Ber. C 51.42 H 5.76 N 19.99

Gef. C 51.40 H 5.71 N 19.81 Mol.-Masse 280 (MS)

In gleicher Weise werden die Kohlenwasserstoffe **3–10** photooximiert (Tab. 2).