

## Photolyse von aliphatischen Säurechloriden in Diäthyläther

Lichtreaktionen mit Carbonsäurederivaten, 8. Mitt.<sup>1</sup>

Von

A. Nikiforov und U. Schmidt\*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. April 1974)

### *Photoreactions of Carboxylic Acid Derivatives, VIII.: Photolysis of Aliphatic Acyl Chlorides in Ethereal Solutions*

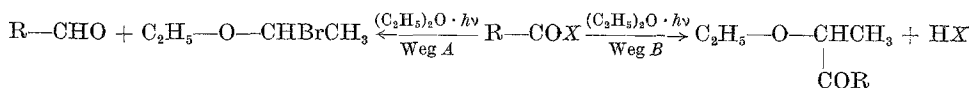
On photolysis of acetyl chloride (wave length 254 nm) in ethereal solution the main product is 3-ethoxy-2-butanone (**1**). The by-products are 2,3-diethoxy-butane (**3**), butane-2,3-dione, ethyl acetate and 3-acetoxy-2-butanone. **1** is formed by the substitution of ether by the radical pair ( $\text{CH}_3\text{CO}\cdot \cdot \text{Cl}$ ) within the solvent cage. Diffusion of the radical pair from the cage causes H-abstraction from the ether forming the  $\alpha$ -ether radical **2**. The latter combines to **3**. The ratio of **1** to **3** depends on temperature.

Die Bestrahlung von Carbonsäurechloriden und Bromiden in Kohlenwasserstoffen führt zu einem komplexen Reaktionsgemisch, dessen Zusammensetzung auf eine Alkylradikalbildung aus dem Lösungsmittel im Verlauf der Reaktion hindeutet. So findet man im Bestrahlungsprodukt einer Cyclohexan—Acetylchlorid-Mischung neben Chlorcyclohexan, Dichlorcyclohexan, Acetylcyclohexan und Acetylcyclohexen auch Dicyclohexenyl und Tricyclohexenyl<sup>2</sup>.

Viel übersichtlicher und auch mit höherer Quantenausbeute (bei der Bestrahlung von Benzoylbromid in Diäthyläther z. B. 0,25) laufen die Photolysen der Säurehalogenide in Äthern mit dehydrierbarem  $\alpha$ -Wasserstoff ab<sup>1, 3, 4</sup>. Offensichtlich ist die viel kleinere Dissoziationsenergie der  $\alpha$ -C—H-Bindung im Äther der entscheidende Faktor. Daneben spielt vielleicht eine Oxoniumsalzbildung aus Äther und

\* Herrn Prof. Dr. O. Hoffmann-Ostenhof mit freundlichen Grüßen gewidmet.

Carbonsäurechlorid eine Rolle, die zur Folge hat, daß sich das bei der Photolyse gebildete Acetyl—Chlor-Radikalpaar in unmittelbarer Nähe der zu brechenden  $\alpha$ -C—H-Bindung des Äthers befindet. — Das Halogenid beeinflußt die Reaktionsrichtung ganz charakteristisch: Die Bestrahlung von Benzoylbromid in Diäthyläther<sup>3, 1</sup> ergibt in hoher Ausbeute Benzaldehyd und führt zur Substitution des  $\alpha$ -Ätherwasserstoffes durch Brom (Weg A)<sup>1</sup>. Bei der Belichtung von aliphatischen Säurechloriden<sup>4</sup> in Diäthyläther beobachtet man dagegen eine Substitution des  $\alpha$ -Ätherwasserstoffes durch die *Acylgruppe* unter Bildung eines Acetoinäthers und von Chlorwasserstoff (Weg B).



R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = Br

R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = Cl

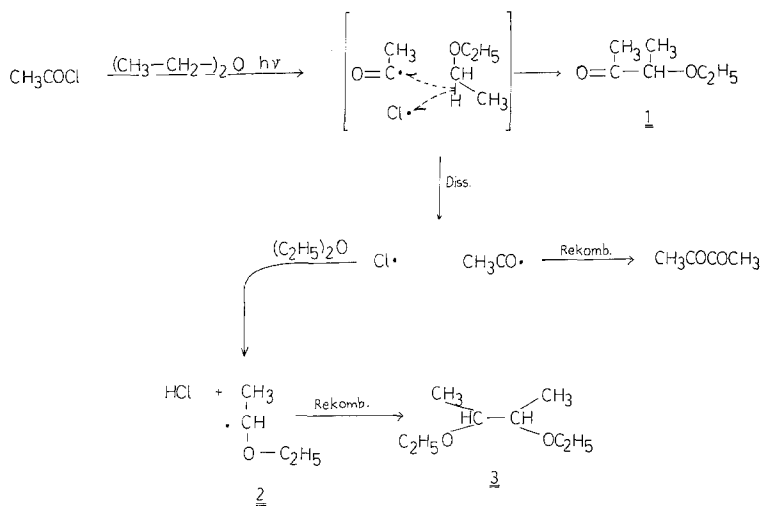
In beiden Fällen läßt sich die Richtung aus den Dissoziationsenergien der geöffneten und geschlossenen Bindungen ableiten. Über die Bestrahlungsreaktion aliphatischer Säurechloride in Äther wurde nur kurz berichtet<sup>4</sup>. Wir teilen im folgenden die Ergebnisse einer ausführlicheren Untersuchung der Reaktionsbedingungen und der Reaktionsprodukte mit:

Die Bestrahlung einer Acetylchlorid—Diäthyläther-Mischung mit einer Hg-Niederdrucklampe führt mit einer Quantenausbeute von etwa 0,1 zur Bildung von 3-Äthoxy-2-butanon (**1**) mit einer Ausbeute bis zu 60%, bezogen auf umgesetztes Acetylchlorid. Die günstigsten Reaktionsbedingungen sind eine Reaktionstemperatur von etwa 10° und ein molares Verhältnis Acetylchlorid : Äther von etwa 1 : 4. Höhere Temperatur und steigende Acetylchloridkonzentration fördern die Bildung von Nebenprodukten, insbesondere von 3-Acetoxy-2-butanon auf dem Wege der Ätherspaltung des 3-Äthoxy-2-butanons (**1**) durch Acetylchlorid. Bei längerer Reaktionsdauer läßt sich auch eine geringfügige Spaltung des Diäthyläthers durch Acetylchlorid/Chlorwasserstoff an der Bildung von Essigsäureäthylester erkennen. Neben 3-Äthoxy-2-butanon (**1**), 3-Acetoxy-2-butanon und Essigsäureäthylester haben wir mit Hilfe der GC/MS-Kopplung noch Spuren Diacetyl — aus der Rekombination des Acetylradikals — und 2,3-Diäthoxybutan (**3**) nachgewiesen. Letzteres, dessen Konzentration etwa 20—30 Mol% der von 3-Äthoxy-2-butanon (**1**) erreicht und das auch präparativ-gaschromatographisch abgetrennt wurde — wird durch Rekombination von Äther-Radikalen gebildet, die bei der Dehydrierung des Diäthyläthers durch Chlor oder Acetylradikal gebildet sind.

Die Einwirkung von Licht (254 nm) auf Acetylchlorid führt zu einer Homolyse in ein Acetyl—Chlor-Radikalpaar, das hauptsächlich

*innerhalb* des Lösungsmittelkäfigs mit Diäthyläther zu 3-Äthoxy-2-butanon (**1**) und Chlorwasserstoff reagiert („Käfig-Reaktion“). Bei größerem Abstand des Chloratoms vom Acetylradikal — nach Diffusion aus dem „Lösungsmittelkäfig“ — können die Acetylradikale zu Diacetyl kombinieren, oder die freien Acetylradikale bzw. Chloratome dehydrieren Äther zum Ätherradikal **2**. Letzteres ist ein relativ stabiles Radikal, dessen stationäre Konzentration so groß werden kann, daß die Dimerisierung zum Diäthoxybutan **3** deutlich wird. Da die Diffu-

## Formelschema 1



sion aus dem Lösungsmittelkäfig temperaturabhängig sein muß, sollte auch das Konzentrationsverhältnis von Äthoxybutanon (**1**) zu Diäthoxybutan (**3**) von der Reaktionstemperatur beeinflusst sein: Herabsetzung der Reaktionstemperatur müßte zur Zunahme des „Käfigproduktes“ Äthoxybutanon (**1**) führen.

Um die Richtigkeit unserer Vorstellungen zu prüfen, haben wir deshalb die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte aus der Photolyse von Acetylchlorid in Äther untersucht:

Die Strahlungsintensität der verwendeten Lampe, deren Emission zu etwa 50% bei 254 nm liegt, ist sehr stark abhängig von der Lampentemperatur, die deshalb auch bei den Tieftemperaturbestrahlungen auf 30–40 °C gehalten werden mußte. Bewährt hat sich schließlich die abgebildete Apparatur, bei der die etwa 40 cm lange Lampe — die mit einem Heizdraht und einem Thermolement versehen ist — in

einem evakuierten Finger steckt, der in die zu bestrahlende Lösung taucht, die ihrerseits vom Kältebad umgeben ist. Es gelang mit dieser Einrichtung, zehnstündige Bestrahlungen bei  $-45^\circ$  durchzuführen. Unterhalb dieser Temperatur sinkt der Stoffumsatz trotz konstanter Strahlungsleistung der Lampe sehr stark ab.

Wie die Tabelle zeigt, verschiebt sich das bei Zimmertemperatur beobachtete Konzentrationsverhältnis (72/28) bei  $-45^\circ$  auf ein

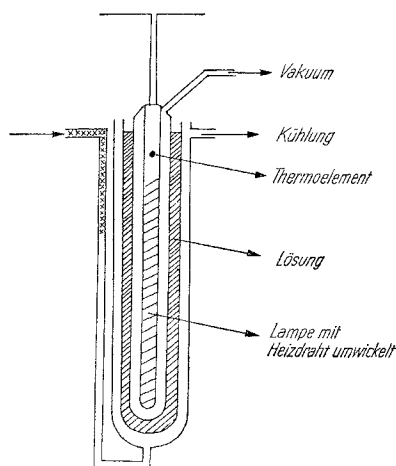


Abb. 1. Apparatur zur Tieftemperaturbestrahlung

Verhältnis von 79/21 (Acyloinäther/Diäthoxybutan). Bei einer analogen Propionylchlorid/Diäthyläther-Bestrahlung ist ein ähnlicher Effekt schon bei  $-20^\circ$  zu beobachten.

Tabelle 1. Das Verhältnis von 1 zu 3 in % (gaschromatographisch bestimmt)

	CH <sub>3</sub> COCl		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COCl	
	Acetoinäther (1)	Diäthoxybutan (3)	Acetoinäther (1)	Diäthoxybutan (3)
+ 18°	72	28	68	32
- 20°	—	—	77	23
- 45°	79	21	—	—

Die für den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zu erwartende Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte konnte also beobachtet werden. Ein stärkerer Einfluß der Reak-

tionstemperatur ist erst bei wesentlich tieferen Temperaturen, bei merklicher Zunahme der Viskosität des Lösungsmittels, also wohl erst unterhalb  $-80^\circ$  zu erwarten. Es gelang uns zwar, Bestrahlungsreaktionen bei  $-80^\circ$  durchzuführen, der Stoffumsatz ist aber bei dieser tiefen Temperatur so gering — trotz konstanter Strahlungsleistung der Lampe —, daß die Versuche nicht ausgewertet werden konnten.

### Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer CH-7 der Fa. Varian MAT, gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Type 1200 der Fa. Aerograph registriert. Die NMR-Spektren wurden mit einem XL 100 Spektrometer der Fa. Varian in  $\text{CDCl}_3$  mit *TMS* als innerem Standard gemessen. Die Bestrahlungen bei  $10^\circ$  wurden mit der Niederdruck-Hg-Lampe NK 6/20 der Fa. Hanau in einer Mantelapparatur mit äußerer Kühlung ausgeführt. Die Tieftemperaturbestrahlungen wurden in der abgebildeten Apparatur durchgeführt.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

12 g Acetylchlorid und 70 g Diäthyläther werden 45 Stdn. bei  $10^\circ\text{C}$  bestrahlt. Anschließend werden Äther und nicht umgesetztes Acetylchlorid bei Zimmertemp. im Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird bei Zimmertemp. in 20 ml einer gesätt.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung eingerührt. Nach der Phasentrennung wird noch einmal mit 30 ml Äther extrahiert. Die org. Lösungen werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend destilliert.

Wir erhielten 6,8 g eines Gemisches,  $\text{Sdp.}_{80}$   $60-80^\circ$ , das nach gaschromatographischer Analyse aus etwa 70% **1** und 30% **3** besteht. Die analytisch reinen Proben wurden durch präparative Gaschromatographie abgetrennt (5 ft-Säule mit 5% XE-60 auf Chromosorb 80-90 bzw. 10 ft Säulenhöhe und Belegung von 20% für die präparative Trennung).

#### 3-Äthoxy-2-butanon (**1**)

NMR:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$ : 1,22 ppm ( $\text{CH}_3$ , T), 3,48 ppm ( $-\text{CH}_2$ , Q),  $J = 7,0$  Hz;  $\text{CH}_3-\text{CH}$ : 1,27 ppm ( $\text{CH}_3$ , D), 3,76 ppm (CH, Q),  $J = 6,9$  Hz;  $\text{CH}_3-\text{CO}-$ : 2,16 ppm (S).

MS:  $M^+$  nicht nachweisbar,  $m/e$ : 73 (31%), 45 (100%), 43 (29%), 29 (15%).

#### 2,3-Diäthoxybutan (**3**),

das durch präparative GC abgetrennt wurde, ist ein Gemisch der rac. und der meso-Verbindung. Bereits im GC mit einer 5 ft-Säule (5% XE-60 auf Chromosorb 80-90) ist eine Andeutung der Aufspaltung in zwei Komponenten sichtbar. Die Massenspektren der vollständig getrennten Komponenten konnten über GC/MS erst mit einer 200 ft-SE-30-SCOTT-Säule erhalten werden und waren innerhalb der Reproduzierbarkeit identisch.

MS: (Gemisch meso und rac.):  $m/e$ : 146 ( $M^+$ , 0,002%), 73 (65%), 45 (100%), 29 (11%).

NMR: (Gemisch meso und rac.): 1,2 ppm-Multiplett (6 H), 3,5 ppm-Multiplett (3 H).

Die Werte der Tabelle sind Mittelwerte mehrerer Versuche und wurden direkt in der Bestahlungsmischung ohne Hydrolyse mit einer gepackten 5 ft-Säule (5% XE-60 auf Chromosorb 80—90) ermittelt. Reproduzierbarkeit  $\pm 2\%$ .

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Beistellung eines CH-7-Massenspektrometers und eines XL 100 Kernresonanzspektrometers.

### Literatur

- <sup>1</sup> 7. Mitt.: *W. Silhan* und *U. Schmidt*, *Mh. Chem.* **102**, 1481 (1971).
- <sup>2</sup> *U. Schmidt* und *H. Egger*, Radiation and Photochemistry of Carbonyl Halides, in: *S. Patai* (Hrsg.), *The Chemistry of Carbonyl Halides*. London-New York-Sydney-Toronto: Interscience. 1971.
- <sup>3</sup> *U. Schmidt*, *Angew. Chem.* **77**, 196 (1965).
- <sup>4</sup> *U. Schmidt*, *Angew. Chem.* **77**, 216 (1965).

*Dr. A. Nikišorov*  
*Institut für Organische Chemie*  
*Universität Wien*  
*Währinger Straße 38*  
*A-1090 Wien*  
*Österreich*