

Photolyse von aliphatischen Säurechloriden in Diäthyläther

Lichtreaktionen mit Carbonsäurederivaten, 8. Mitt.¹

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 α -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 Tricyclohexenyl².

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 α -Wasserstoff ab^{1, 3, 4}. Offensichtlich ist die viel kleinere Dissoziationsenergie der α -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.

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° 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° auf ein

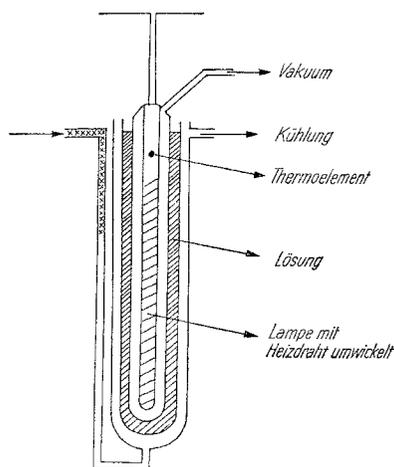


Abb. 1. Apparatur zur Tieftemperaturbestrahlung

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

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

	CH ₃ COCl		C ₂ H ₅ 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° zu erwarten. Es gelang uns zwar, Bestrahlungsreaktionen bei -80° 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 CDCl_3 mit *TMS* als innerem Standard gemessen. Die Bestrahlungen bei 10° 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°C bestrahlt. Anschließend werden Äther und nicht umgesetztes Acetylchlorid bei Zimmertemp. im Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird bei Zimmertemp. in 20 ml einer gesätt. Na_2CO_3 -Lösung eingerührt. Nach der Phasentrennung wird noch einmal mit 30 ml Äther extrahiert. Die org. Lösungen werden mit MgSO_4 getrocknet und anschließend destilliert.

Wir erhielten 6,8 g eines Gemisches, 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 Säulenlänge 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 (CH_3 , T), 3,48 ppm ($-\text{CH}_2$, Q), $J = 7,0$ Hz; CH_3-CH : 1,27 ppm (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

- ¹ 7. Mitt.: *W. Silhan* und *U. Schmidt*, *Mh. Chem.* **102**, 1481 (1971).
- ² *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.
- ³ *U. Schmidt*, *Angew. Chem.* **77**, 196 (1965).
- ⁴ *U. Schmidt*, *Angew. Chem.* **77**, 216 (1965).

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