

STRAHLENCHEMIE VON ALKOHOLEN-VI; EPOXIDBILDUNG BEI DER UV-PHOTOLYSE VON SEKUNDÄREN UND

TERTIÄREN ALKOHOLEN (1)

C. von Sonntag und D. Sänger

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany

(Received in Germany 25 July 1968; received in UK for publication 29 July 1968)

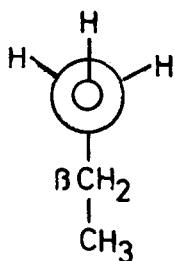
Bei der Photolyse ($\lambda = 185$ nm) von sekundären und tertiären Alkoholen in flüssiger Phase (25°C) entstehen Epoxide.

Isopropanol bildet Propylenoxid mit einer Quantenausbeute von $\phi = 0.016$, sek-Butanol bildet Butenoxide ($\phi = 0.043$) und tert-Butanol Isobutenoxid ($\phi = 0.08$). Bei der Photolyse der primären Alkohole, z. B. Äthanol, n-Propanol, n-Butanol und iso-Butanol, konnten Epoxide nicht nachgewiesen werden ($\phi = 0.001$).

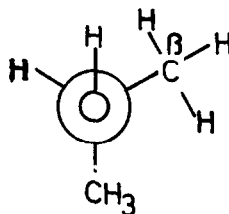
Beim tert-Butanol entsteht das Epoxid nicht über radikalische Vorläufer, sondern über einen molekularen Fragmentierungsprozeß, wie durch folgende Befunde bewiesen werden konnte. Die Wasserstoff-Quantenausbeute des tert-Butanols beträgt 0.11. Wird tert-Butanol-OD eingesetzt, so enthält der entstehende Wasserstoff über 95% HD. Bei der Wasserstoffabspaltung entstehen nur zwei Produkte: Isobutenoxid ($\phi = 0.08$) und 1-tert-Butoxi-2-methyl-propanol-(2) ($\phi = 0.027$) (2). Die Summe der Quantenausbeuten dieser Produkte ist ebenso groß wie die Quantenausbeute für den gebildeten Wasserstoff. Beide Produkte lassen sich durch zugesetzte Radikalfänger (Isopropanol (0.1 Mol/l), Benzophenon (0.05 Mol/l), Sauerstoff (10^{-3} Mol/l)) nicht unterdrücken, während andere Produkte stark beeinflusst werden (2).

Die Tatsache, daß sekundäre und tertiäre Alkohole bei der Photolyse Epoxide bilden, primäre dagegen nicht, legt die Annahme nahe, daß die Alkohole in einer bevorzugten sterischen Anordnung vorliegen, aus der heraus sie reagieren.

Die sterisch günstigste Konformation ist in den primären Alkoholen wahrscheinlich die Stellung, in der die O-H-Verbindungsline zwischen die beiden α -Wasserstoffe weist (3,4). Eine Epoxidbildung ist aus dieser Anordnung heraus nicht zu erwarten. Bei den sekundären und tertiären Alkoholen ist zumindest einer der α -Wasserstoffe durch eine Alkylgruppe ersetzt und der Wasserstoff der OH-Gruppe befindet sich in der Nähe der an das β -C-Atom gebundenen Wasserstoffatome, wodurch die Epoxidbildung sterisch möglich wird.



n-Propanol



Isopropanol

Die Abbildung macht dies für n-Propanol und Isopropanol in einer abgewandelten Newman-Projektion deutlich. Der innere Kreis stellt den Sauerstoff dar, der äußere Kreis das an ihn gebundene C-Atom mit seinen drei Liganden.

Beim Isopropanol trägt die Fragmentierung in Epoxid und Wasserstoff ($\phi = 0.016$) zur Gesamtwasserstoffbildung ($\phi = 0.75$) nur 2% bei. Der übrige Wasserstoff wird über andere Reaktionen, wie z. B. die molekulare Fragmentierung in Wasserstoff und Ketone, gebildet. Beim tert-Butanol ist eine solche Konkurrenzreaktion nicht möglich und die Fragmentierung in Epoxid und Wasserstoff liefert 73% des (allerdings in geringerem Maße) gebildeten Wasserstoffs ($\phi = 0.11$).

Experimentelles

Die durch einen Einfrier-Abpump-Auftau-Zyklus entgasten oder mit Reinstickstoff sauerstofffrei gemachten Proben wurden in 1 cm Suprasil-Quarz-Küvetten mit einem Hg-Niederdruckbrenner bestrahlt. Der Küvetteninhalt wurde mit einem Teflon-überzogenen Magnetrührer gerührt. Der Quantenstrom der Hg-Linie $\lambda = 185$ nm wurde mit dem Äthanol-Aktinometer (5) bestimmt, für das eine Quantenaus-

beute von 0.4 angenommen wurde (6). Der Lichtstrom betrug 3.1×10^{17} Quanten $\times \text{cm}^{-2} \times \text{min}^{-1}$. Das von dem Brenner ebenfalls emittierte Licht der Hg-Linie $\lambda = 254 \text{ nm}$ konnte vernachlässigt werden, da die Quantenausbeute der Produktbildung bei dieser Wellenlänge äußerst klein ist. Die Bestimmung der Produkte geschah gaschromatographisch. Die Trennung der Butenoxide in 1,2-Butenoxid und 2,3-Butenoxid gelang nicht. Die Genauigkeit der Messungen beträgt $\pm 10\%$.

Literatur

- (1) 5. Mitteilung: C. von Sonntag und W. Brüning, Int. J. radiat. Phys. Chem. (im Druck)
- (2) Eine ausführliche Darstellung der UV-Photolyse von tert. Butanol ist in Vorbereitung.
- (3) F. Dalton, G.D. Meakins, J.H. Robinson und W. Zaharia, J. Chem. Soc. (1962), 1566
- (4) L. Joris, R. Scheyer und E. Osawa, Tetrahedron, 24, 4759 (1968)
- (5) L. Farkas und Y. Hirshberg, J. Amer. Chem. Soc., 59, 2450 (1937)
A. Bernas, M. Bodar und D. Saghattchian, J. Chim. Phys. 62, 1418 (1965)
- (6) N. Getoff, Mh. Chem. 99, 136 (1968)