

## GÜNTHER OTTO SCHENCK und FRANK SCHALLER

## Notiz zum Reaktionsmechanismus der photochemischen Hydrolyse von Ketonen

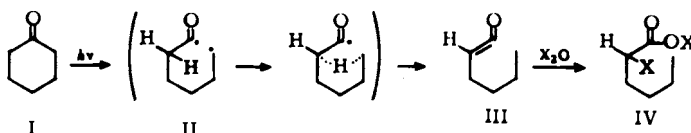
Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr

(Eingegangen am 29. Dezember 1964)

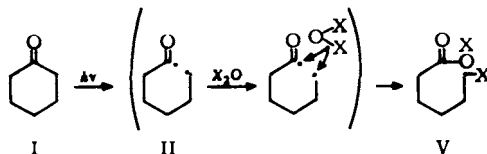
G. CIAMICIAN und P. SILBER<sup>1)</sup> beschrieben 1907 die Bildung von Capronsäure bei der Belichtung von Cyclohexanon in wäßriger Lösung. Über den Mechanismus dieser und analoger Keton-Photohydrolysen machten die Autoren keine Angaben.

Bei der Belichtung von Cyclohexanon (I) ist aus optisch angeregtem I die Bildung eines Biradikals (II) möglich. Da eine univalente Dehydrierung des Wassers durch dieses Radikalpaar energetisch nicht möglich ist, muß ein komplizierterer Mechanismus vorliegen. Zwei verschiedene Reaktionsfolgen wurden bereits diskutiert:

1. Das zunächst entstehende Acyl-Alkyl-Radikalpaar disproportioniert nach QUINKERT und Mitarbb.<sup>2)</sup> zu einem Keten (III), aus dem durch Wasseraddition ( $X = H$ ) die Säure IV gebildet wird.



2. Das Wasser addiert sich in einem Reaktionsschritt im Sinne einer Mehrzentren-Termination, wie sie von uns für die Photohydrolyse der Monochloressigsäure formuliert wurde<sup>3)</sup>.



Zwischen diesen beiden Mechanismen sollte unterschieden werden können, wenn die Belichtung in schwerem Wasser ausgeführt wird. Nach 1. ( $X = D$ ) sollte dabei ein Deuterium in  $\alpha$ -Stellung (zu IV), nach 2. ( $X = D$ ) jedoch in  $\omega$ -Stellung zur Carboxylgruppe (zu V) eintreten. Im Falle eines in beiden  $\alpha$ -Stellungen deuterierten Ketons kommt es zu einer entsprechenden Aussage bei der Photohydrolyse in leichtem Wasser.

Zur Klärung eines solchen Reaktionsverlaufes belichtete F. HOMBURG<sup>4)</sup> aus dem QUINKERT-schen Arbeitskreis ein in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe doppelt deuteriertes 17-Keto-steroid in wasserhaltigem Dioxan. Danach befindet sich in der  $\alpha$ -Stellung der gebildeten Carbonsäure nur noch ein Deuterium, wodurch für diesen Fall eine Mehrzentren-Termination ausgeschlossen

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2415 [1907]; **41**, 1071 [1908]; **42**, 1510 [1909].

<sup>2)</sup> G. QUINKERT, B. WEGEMUND und E. BLANKE, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 221.

<sup>3)</sup> G. O. SCHENCK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 997 [1960].

<sup>4)</sup> F. HOMBURG, Dissertat. Techn. Hochschule Braunschweig 1964; G. QUINKERT, E. BLANKE und F. HOMBURG, Chem. Ber. **97**, 1799 [1964].

sen ist. Da die exakte Lokalisierung des zweiten Deuteriums im Säuremolekül jedoch nicht gelang, war damit der Keten-Mechanismus nicht eindeutig bewiesen. Bei der Belichtung von Bicyclo[4.2.1]nonanon-(9) in Mischungen von Deuteriumoxyd und Dioxan bzw. Deuteriumoxyd und Acetanhydrid fanden sich nur 50 bzw. 80 % des vom Keten-Mechanismus geforderten Deuteriums in der  $\alpha$ -Stellung der gebildeten Carbonsäure.

Als einfachsten Vertreter nichtkonjugierter cyclischer Ketone hatten wir<sup>5)</sup> das Cyclohexanon gewählt, dessen Wasserlöslichkeit außerdem das Arbeiten in reinem Deuteriumoxyd ermöglicht. Nebenreaktionen durch evtl. photochemische Dehydrierung organischer Lösungsmittel konnten so vermieden werden.

Wir belichteten 1 g Cyclohexanon (frisch dest., Sdp. 156°) in 9 g H<sub>2</sub>O (bzw. D<sub>2</sub>O) bei 15° während 2 Stdn. unter Argon (Mikro-Ringmantelapparat aus Solidexglas mit Quecksilberhochdruck-Brenner Philips HPK 125 W). Die belichtete Lösung wurde mit Natriumcarbonat alkalisiert und zur Entfernung der Neutralstoffe 4mal mit je 5 ccm CCl<sub>4</sub> ausgeschüttelt, mit HCl angesäuert und die gebildete Capronsäure in 1 ccm CCl<sub>4</sub> aufgenommen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Kernresonanzspektrum mit einem Varian A 60 Spektrometer gemessen.

ppm (TMS = 0)	Zuordnung	Protonen-Anzahl	
		in H <sub>2</sub> O belichtet	in D <sub>2</sub> O belichtet
2.3	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	2.0	1.1
1.4	sonst. CH <sub>2</sub>	6.0	6.0
0.9	CH <sub>3</sub>	3.0	2.85

In einem Vorversuch war sichergestellt worden, daß in der Lösung von Cyclohexanon in D<sub>2</sub>O praktisch kein H<sub>2</sub>O oder HDO durch Austausch gebildet wird (35°, stündliche NMR-Messungen während 5 Stdn.).

Das dem Wasser entstammende Deuterium konnte innerhalb der Fehlergrenze der NMR-Messung in der  $\alpha$ -Stellung der gebildeten Capronsäure lokalisiert werden. Die Photohydrolyse des Cyclohexanons läuft also nach Mechanismus (1) über das Keten ab.

[594/64]

<sup>5)</sup> G. O. SCHENCK, vorgetragen vor der Deutschen Gesellschaft für Lichtforschung, Zürich, 21. 4. 1963.

© Verlag Chemie, GmbH. 1965 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnummer 3635 — Fernschreiber 465516 vchwh d — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 220. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 19. — Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40—42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt/M. Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Deutsche Bank AG., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 11320; Dresdner Bank AG., 68 Mannheim, Kto.-Nr. 24021; Volksbank eGmbH., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 248; First National City Bank, New York, Kto.-Nr. 10200946. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.