

GÜNTHER OTTO SCHENCK und FRANK SCHALLER

**Notiz zum Reaktionsmechanismus der photochemischen Hydrolyse von Ketonen**

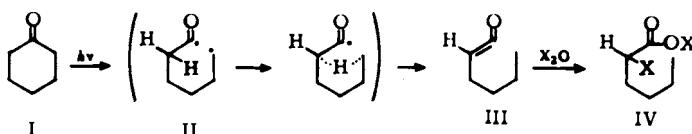
Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr

(Eingegangen am 29. Dezember 1964)

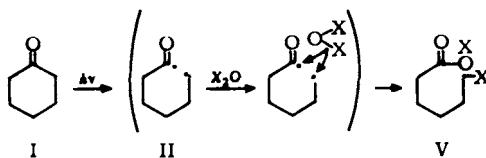
G. CIAMICIAN und P. SILBER<sup>1)</sup> beschrieben 1907 die Bildung von Capronsäure bei der Belichtung von Cyclohexanon in wässriger Lösung. Über den Mechanismus dieser und analoger Keton-Photohydrolysen machen die Autoren keine Angaben.

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 Mitarb.<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 ist.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. 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  $H_2O$  (bzw.  $D_2O$ ) bei 15° während 2 Stdn. unter Argon (Mikro-Ringmantelapparatur aus Solidexglas mit Quecksilberhochdruck-Brenner Philips HPK 125 W). Die belichtete Lösung wurde mit Natriumcarbonat alkalisiert und zur Entfernung der Neutralstoffe 4 mal mit je 5 ccm  $CCl_4$  ausgeschüttelt, mit HCl angesäuert und die gebildete Capronsäure in 1 ccm  $CCl_4$  aufgenommen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Kernresonanzspektrum mit einem Varian A 60 Spektrometer gemessen.

ppm (TMS = 0)	Zuordnung	Protonen-Anzahl	
		in $H_2O$ belichtet	in $D_2O$ 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  $D_2O$  praktisch kein  $H_2O$  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.