

## PHOTOOXIMIERUNG VON METHYLGRUPPEN IN GESÄTTIGTEN

### ALIPHATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

Eugen Müller und Alfred E. Böttcher

Chemisches Institut der Universität Tübingen

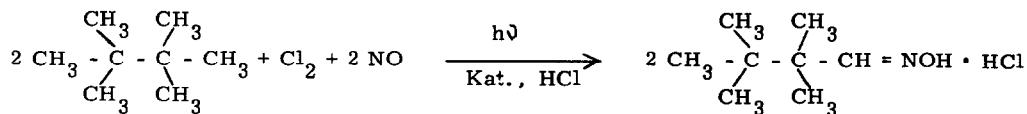
(Received in Germany 30 May 1970; received in UK for publication  
25 June 1970)

Eine Anomalie der Photooximierung ist der fast ausschließliche Angriff des nitrosierenden Agens auf  $\text{CH}_2$ -Gruppen in gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Reaktion einer Methylgruppe wurde bisher nur beobachtet, wenn diese entweder durch eine andere Gruppe stark aktiviert ist, z. B. beim Toluol<sup>1)</sup> und Methylcyclopropan<sup>2)</sup>, oder wenn die im Molekül vorhandenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch induktive Effekte stark deaktiviert sind. So erhielten E. Barale und A. Guillemonat<sup>3)</sup> bei der Photooximierung von Carbonsäuren nach der Hydrolyse des Oximgemisches neben Ketocarbonsäuren auch  $\omega, \omega'$ -Dicarbonsäuren. Der Aldehyd mit endständiger Carboxylgruppe konnte nicht isoliert werden.

Der Angriff auf eine Methylgruppe in nicht substituierten Alkanen war bisher unbekannt.

Um die ganz offensichtlich stark begünstigte Oximierung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen zu vermeiden, haben wir einen Kohlenwasserstoff untersucht, der nur primäre C-H-Bindungen enthält: das 2, 2, 3, 3-Tetramethylbutan.

Die Reaktion wurde unter den üblichen Bedingungen unseres "Tübinger Verfahrens" ausgeführt<sup>4)</sup>. Zu unserer Überraschung erhält man sogar in relativ guten Ausbeuten das entsprechend nachstehender Formulierung gebildete Aldehydoxim-hydrochlorid.



Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe TQ 81 (Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau) mit einem Kühler aus Solitex-Glas. In der folgenden Tabelle sind die bei verschiedenen Konzentrationen in Tetrachlorkohlenstoff erzielten Rohausbeuten an 2, 2, 3, 3-Tetramethylbutyraldehyd-oxim angegeben.

Gew.-% in $\text{CCl}_4$	30	18	10
Rohausbeute (%)	48	39	33
bez. auf $\text{Cl}_2$			

Höhere Konzentrationen des Kohlenwasserstoffs in Kohlenstofftetrachlorid begünstigen die Oximbildung. Führt man die Reaktion in Benzol als Lösungsmittel aus, so sinkt die Ausbeute um mehr als die Hälfte<sup>5)</sup>.

Das Oxim hat nach dem Umkristallisieren aus Petroläther einen Schmelzpunkt von 58 - 59 °C. Die Struktur wurde durch Analyse und Spektren bestätigt.

Das IR-Spektrum weist die charakteristischen Oximbanden bei  $3,0 \mu$  (O-H),  $6,1 \mu$  (C=N) und  $10,6 \mu$  (N-O) auf.

Das NMR-Spektrum zeigt vier Peaks. Das Oximproton erscheint bei  $1,25 \tau$  als flacher Peak, das Proton am trigonalen Kohlenstoff bei  $2,55 \tau$ . Die Protonen von zwei  $\text{CH}_3$ -Gruppen liegen bei  $8,9 \tau$  und die der übrigen drei  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei  $9,1 \tau$ .

Für das Massenspektrum wurde der Oxim-O-trimethylsilyläther hergestellt. Das Spektrum zeigt einen schwachen Molekülpeak und den für Trimethylsilyläther typischen starken M-15 Peak<sup>6)</sup> bei  $m/e = 200$ .

Der durch Verseifung des Oxims hergestellte 2, 2, 3, 3-Tetramethylbutyraldehyd (1) ist eine sehr flüchtige, stark nach Campher riechende Substanz mit einem Schmelzpunkt von 109 - 115 °C (Literaturschmp. 109 - 119 °C<sup>7)</sup>). Bei längerem Stehenlassen an der Luft wird 1 zu 2, 2, 3, 3-Tetramethylbutancarbonsäure oxidiert.

Das 2, 4-Dinitro-phenylhydrazone von 1 bildet nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser goldgelbe Nadeln mit dem Schmelzpunkt 157 - 158 °C (Literaturschmp. 157 - 159 °C<sup>7)</sup>).

Das Semicarbazon von 1 kristallisiert in farblosen, glänzenden Schuppen aus, die bei 210 - 211 °C schmelzen (Literaturschmp. 212 °C<sup>8)</sup>).

Im Vergleich mit der Photooximierung von Alicyclen verläuft die Reaktion wesentlich langsamer. Nebenreaktionen, vor allem die Chlorierung, treten daher stärker in Erscheinung. Die CCl<sub>4</sub>-Lösung ist am Ende der Reaktion stets leicht grün-blau gefärbt. Im UV- und IR-Spektrum findet man die für geminale Chlor-nitroso-Verbindungen charakteristischen Banden<sup>9)</sup> bei 680 mμ bzw. 6,3 μ.

Die gaschromatographische Untersuchung des ölichen Rohoxims von 1 ergab als Nebenprodukte vor allem 1-Chlor-2, 2, 3, 3-tetramethylbutan, 1, 4-Dichlor-2, 2, 3, 3-tetramethylbutan, 2, 2, 3, 3-Tetramethylbutanal sowie 2, 2, 3, 3-Tetramethylbutancarbonsäure. Diese Verbindungen wurden auf unabhängigem Wege synthetisiert und durch Vergleich identifiziert.

In letzter Zeit haben wir das 2, 3-Dimethylbutan photooximierte. In gewissem Gegensatz zu den Ergebnissen von A. Deschamps<sup>10)</sup>, der im Falle des 2, 3, 4-Trimethylpentans weder ein Oxim, noch eine tertiäre Nitrosoverbindung isolieren konnte, erhielten wir in 29%iger Ausbeute ein öliges Rohoxim. Das 2, 4-Dinitro-phenylhydrazone wurde durch Analyse und NMR-Spektrum identifiziert. Es hat denselben Schmelzpunkt wie in der Literatur angegeben<sup>11)</sup>. Die Photooximierung des 2, 3-Dimethylbutans ergibt daher das 2, 3-Dimethylbutyraldehydoxim-hydrochlorid.

Die Versuche zeigen, daß bei der Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe Methylgruppen tatsächlich angegriffen werden. Die bisher unverständliche Anomalie der ausschließlichen Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe an der CH<sub>2</sub>-Gruppe existiert nicht mehr. Doch ist der Reaktivitätsunterschied zwischen primären und sekundären C-H-Bindungen immerhin so beträchtlich, daß bei Anwesenheit von CH<sub>2</sub>-Gruppen diese fast ausschließlich zuerst angegriffen werden. Kompetitive Versuche sollen darüber näheren Aufschluß erteilen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der VW-Stiftung, dem Fonds der Chemie, dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg sowie der Direktion der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein, für ihre Unterstützung.

L i t e r a t u r

- 1) E. V. Lynn und H. L. Arkleyl, J. Am. Chem. Soc. 45, 1045 (1923).
- 2) G. Fiedler, Dissertation, Universität Tübingen 1966.
- 3) E. Barale und A. Guillemonat, C. R. Ser. C 268, 1201 (1969).
- 4) Eu. Müller, H.-G. Padeken, M. Salomon, G. Fiedler, Chem. Ber. 98, 1893 (1965)  
Die Reaktion gelingt mit demselben Ergebnis auch bei Anwendung des fertigen Nitro-sylchlorids als nitrosierendes Reagenz.
- 5) G. A. Russel, J. Am. Chem. Soc. 79, 2977 (1957); 80, 4997 (1958).
- 6) A. E. Pierce, Silylation of organic compounds, Pierce Chemical Co. Rockford, 1968, S. 33 f.
- 7) E. J. Gasson, A. R. Graham, A. F. Millidge, I. K. M. Robson, W. Webster, A. M. Wild und D. P. Young, J. chem. Soc. 1954, 2170.
- 8) W. J. Hickinbottom, J. chem. Soc. 1948, 1333.
- 9) Vgl. Eu. Müller, D. Fries und H. Metzger, Chem. Ber. 88, 1891 (1955) und die dort angegebene Literatur.
- 10) A. Deschamps, Dissertation, Universität Paris 1966.
- 11) R. A. Barnes und W. M. Budde, J. Am. Chem. Soc. 68, 2339 (1949).