

Photoreaktion zwischen α -Chlor-*i*-butyraldehyd und Cyclohexen

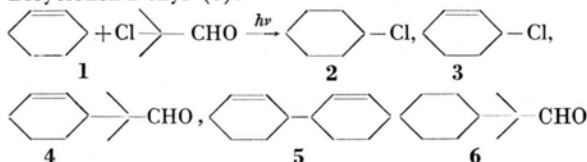
The Photolytic Reaction of α -Chloroisobutyraldehyde with Cyclohexene

H. I. JOSCHEK

BASF, Hauptlaboratorium

(Z. Naturforsch. 26 b, 374—375 [1971]; eingegangen am 24. September 1970, revidiert am 25. Januar 1971)

Bei der Belichtung von α -Chlor-*i*-butyraldehyd (1) in Cyclohexen mit einer Quecksilberlampe entstehen als Hauptprodukte Cyclohexylchlorid (2), Cyclohex-2-enylchlorid (3), α -Cyclohex-2-enyl-*i*-butyraldehyd (4) und Bicyclohex-2-enyl (5).



Von den zahlreichen Nebenprodukten konnte α -Cyclohexyl-*i*-butyraldehyd (6) identifiziert werden.

Experimenteller Teil

Die 15 Gew.-proz. Lösung von frischdestilliertem α -Chlor-*i*-butyraldehyd (1) wird bei 20 °C in einer Schichtdicke von etwa 10 cm mit einer Philipps HPK 125 W Lampe bestrahlt. Nach einer Belichtungszeit von 50 Stdn. liegt der Umsatz bezogen auf 1 bei etwa 30 Prozent. Zur Aufarbeitung wird Cyclohexen und überschüssiger α -Chlor-*i*-butyraldehyd bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wird fraktioniert:

Die erste Fraktion, die bis 60 °C bei 15 Torr übergeht, wird nochmals bei Normaldruck destilliert, Sdp. 140–146 °C. Sie besteht aus einem Gemisch von 2 und 3 (Verhältnis 2/3 > 1) wie durch gaschromatographischen¹ und IR-spektroskopischen Vergleich nachgewiesen werden konnte. Die Ausbeute an 2 und 3 bezogen auf umgesetzten α -Chlor-*i*-butyraldehyd (1) beträgt 40 Prozent. Cyclohex-2-enylchlorid (3) wurde als Vergleichssubstanz durch HCl-Anlagerung an 1,2-Dihydrobenzol hergestellt².

Die zweite Fraktion, die bis 75 °C bei 0,1 Torr übergeht, wird durch mehrmalige Fraktionierung bei 0,1 Torr in zwei Hauptbestandteile, die bei 40 und 54 °C sieden, aufgetrennt.

Für den noch nicht in der Literatur beschriebenen α -Cyclohex-2-enyl-*i*-butyraldehyd (4) wurden folgende

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. I. JOSCHEK i. BASF, Hauptlaboratorium, D-6700 Ludwigshafen.

¹ 2 M Carbowaxsäule bei 100 und 130 °C.

² F. HOFMANN, P. DAMM, Mitt. aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinstit. d. Kaiser-Wilhelm-Ges. 2 [1925], 97–146 Sep.; Zentralblatt (1926) I, 2342.

³ Im *i*-Butyraldehyd beträgt die Bindungsenergie der tertiären C—H-Bindung überschlagsmäßig 85 kcal/Mol, da der Resonanzbeitrag der Carbonylgruppe bei ca. 6 kcal/Mol und der der geminalen CH_3 -Gruppen bei ca. 7 kcal/Mol liegt (Carbonylgruppe: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—H}$ 98⁴, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{—H}$ 92⁵, 98–92=6; geminale CH_3 -Gruppen: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

Daten und Strukturbeweise gefunden: Sdp._{0,1} 40, Sdp.₁₅ 94–96 °C, n_D^{20} 1,4740; ber. C 78,9 H 16,6, gef. C 78,4 H 10,6. MS: 29, 71, 81, 123, 137, Mol.-Gew. 152; IR in cm^{-1} : Vinyl H 3020, Aldehyd H 2700, Carbonyl 1720, Doppelbindung 1640, 720; NMR in ppm (Varian 60 MH, 20-proz. Lösung in CCl_4): CH_3 (6 H) 0,98, CH_2 (6 H) 1,1–2,03, tertiärer Wasserstoff (1 H) 2,34, Vinyl-H 2-Stellung (1 H) 5,41 3-Stellung (1 H) 5,71 (verbreitert), Aldehyd-H (1 H) 9,40. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 137–138 °C ber. C 57,8 H 6,1 N 16,9, gef. C 57,5 H 6,2 N 16,9.

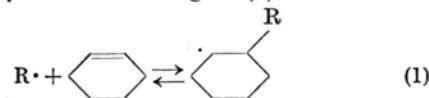
Die Ausbeute an 4 bezogen auf umgesetztes 1 beträgt 20 Prozent.

Das bei 54 °C siedende Produkt (Sdp._{0,1} 54, Sdp.₅ 97, Sdp.₂₀ 115 °C) wurde als Bicyclohex-2-enyl (5) durch Vergleich der IR- und NMR (20-proz. Lösung in CCl_4)-Spektren und der Gaschromatogramme¹ identifiziert. Die Vergleichssubstanz wurde durch HBr-Anlagerung an 1,2-Dihydrobenzol und anschließende Umsetzung des Cyclohex-2-enylbromids mit Magnesium hergestellt².

Neben den isolierten Produkten konnte noch eine weitere Substanz α -Cyclohexyl-*i*-butyraldehyd 6, im Belichtungsgemisch gaschromatographisch¹ nachgewiesen werden. Diese noch nicht beschriebene Substanz konnte aus 4 durch Hydrieren mit H_2 bei Normaldruck und Raumtemperatur mit $(\text{P}\Phi_3)_3\text{RhCl}$ als Katalysator in benzolischer Lösung (10 Gew.-%) dargestellt werden. Folgende Daten und Strukturbeweise wurden gefunden: Sdp.₁₃ 89–90 °C, n_D^{20} 1,5494, ber. C 77,9 H 11,8, gef. C 76,9 H 11,8. MS: 83,72 + H, 125, Mol.-Gew. 154; IR in cm^{-1} : Aldehyd-H 2680, Carbonyl 1715; NMR in ppm (Varian 60 MH, 20-proz. Lösung von CCl_4): CH_3 (6 H), 0,98, Aldehyd-H 9,40; 2,4-Dinitrophenylhydrazon Schmp. 154–155 °C, ber. C 57,5 H 6,6 N 16,8, gef. C 57,7 H 6,8 N 16,7.

Diskussion der Ergebnisse

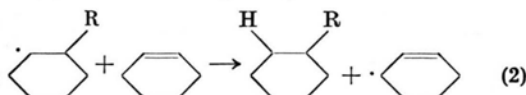
Die Reaktion wird sehr wahrscheinlich durch die Homolyse der C—Cl-Bindung eingeleitet. Die beiden entstehenden Radikale haben — abgesehen von der Rekombination — die Möglichkeit sich an die Doppelbindung des Cyclohexens anzulagern (1).



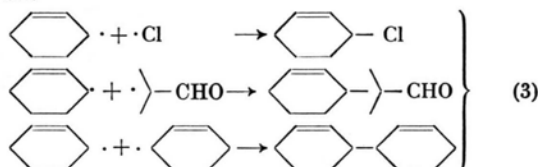
Für $\text{R} = \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{—CHO}$ ist die Addition mit etwa 7 kcal/Mol exotherm³. Vermutlich ist die Rückreaktion

—H 98⁴, $(\text{CH}_3)_3\text{C—H}$ 91⁴, 98–91=7; 98–6–7=85). Bei Reaktion (1) wird eine Doppelbindung geöffnet (60 kcal/Mol) und eine C—C-Bindung geschlossen. Die Durchsicht einer Reihe von Bindungsenergien zeigt, daß der Unterschied zwischen einer C—C- und einer C—H-Bindung weitgehend unabhängig von den Substituenten im Schnitt 18 kcal/Mol ist^{4,5}. Da die Energie der tertiären C—H-Bindung im *i*-Butyraldehyd 85 kcal/Mol beträgt, ergeben sich für die (entsprechende) zu bildende C—C-Bindung 85–18=67 kcal/Mol. Daraus folgt für Reaktion (1): 60–67=–7 kcal/Mol.

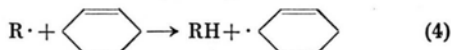
schnell, da z. B. die Bromradikal-Addition — mit ebenfalls ca. 7 kcal/Mol^{4,6} — reversibel verläuft⁷. Für $R = \cdot\text{Cl}$ liegt das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite, da die Reaktionsenthalpie auf etwa 20 kcal/Mol geschätzt wird^{4,8}: In dem sich an (1) anschließenden Schritt (2) entstehen die gesättigten Produkte 2 und 6.



Die ungesättigten Produkte 3, 4 und 5 bilden sich dann offensichtlich durch die folgenden Radikal-Radikalreaktionen:



Neben der Addition (1) können die primären Radikale eine weitere Reaktion (4) eingehen:



Für $R = \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-CHO}$ ist (4) etwa thermoneutral⁹; daher wird diese Reaktion nur selten eintreten. Vermutlich aus diesem Grunde gelang es uns nicht, *i*-Butyr-aldehyd nachzuweisen. Für $R = \cdot\text{Cl}$ ist (4) mit mindestens 18 kcal/Mol exotherm¹⁰. Diese Reaktion wird also sicher neben (1) ablaufen.

2 kann sowohl über (1) und (2) als auch über (4) mit anschließender Addition des HCl an Cyclohexen neben 3 (Verhältnis 2/3 > 1) gebildet werden, dagegen entsteht 6 nur in geringfügigen Mengen (6/4 ~ 0,1), da in diesem Fall (1) reversibel ist.

Eine ausführliche Diskussion dieser Reaktionsketten besonders am Beispiel der Reaktion Chloraceton mit Cyclohexen findet sich in der Arbeit von BARLTROP und THOMSON⁶. In diesem Fall ist für $R = \text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\cdot$ (1) mit 14 kcal/Mol und (4) mit 7 kcal/Mol exotherm. Daher finden BARLTROP und THOMSON einmal das Verhältnis von Cyclohexyl- zu Cyclohex-2-enyl-aceton mit 4, zum anderen identifizieren sie Aceton in den Reaktionsprodukten. Die verschiedenen Werte des Verhältnisses von ungesättigten zu gesättigten Produkten können zum Teil auch auf sterischen Effekten beruhen.

Herrn R. BARTH sei für die Durchführung der Versuche gedankt.

⁴ S. W. BENSON, J. chem. Educat. **42**, 502 [1965].

⁵ J. GRZECHOWIAK, J. A. KERR u. A. F. TROTMAN-DICKENSON, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5080.

⁶ J. A. BARLTROP u. A. THOMSON, J. chem. Soc. [London] (C) **1968**, 155.

⁷ B. P. McGRATH u. J. M. TEDDER, Proc. chem. Soc. **1961**, 80.

⁸ R. J. CVETANOVIĆ, Advances Photochem. **1**, 115 [1963].

⁹ Die Bindungsenergie einer allylständigen C—H-Bindung beträgt 85 kcal/Mol⁴; im Falle des Cyclohexens ist dieser Wert wohl noch etwas kleiner; 85—85=0.

¹⁰ Die Bindungsenergie in H—Cl beträgt 103 kcal/Mol⁴; 103—85=18.