

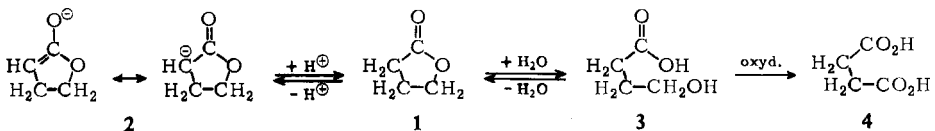
Walter Theilacker und Karl-Heinz Bremer

Notiz über den Wasserstoffaustausch bei γ -Lactonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 9. Dezember 1965)

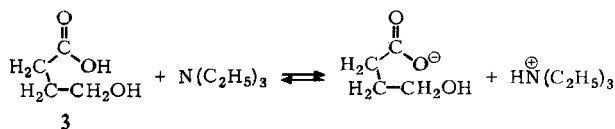
Bei der Umsetzung von γ -Butyrolacton¹⁾ (1) und einigen substituierten γ -Butyrolactonen^{1,2)} mit Methylmagnesiumjodid entsteht Methan. Es ist anzunehmen, daß unter der Einwirkung des basischen Grignard-Reagenzes eine teilweise Bildung des Enolats 2 stattfindet.



Mit Wasser stellt sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen 1 und γ -Hydroxybuttersäure (3) ein, das bei erhöhter Temperatur auf der Seite von 1 liegt³⁾. Es müßte danach unter diesen Bedingungen genügend 1 vorhanden sein, um mit tritiumhaltigem Wasser einen Austausch der α -ständigen Wasserstoffatome in 1 durch Tritium zu erreichen.

Läßt man auf 1 tritiumhaltiges Wasser (im folgenden kurz „HTO“ bezeichnet) einwirken, so verlangt bei der Aufarbeitung die Abtrennung von „HTO“ besondere Aufmerksamkeit, um eine Verfälschung der Meßergebnisse zu vermeiden. Bei der Destillation läßt sich der Wassergehalt der Fraktionen mit Karl-Fischer-Reagenz überprüfen. Besser mißt man die Radioaktivität der aus 1 (nicht isoliert) durch Oxydation zu erhaltenden und leicht zu reinigenden Bernsteinsäure (4). Kontrollversuche ergaben, daß bei der Oxydation von 1 mit Salpetersäure oder Chromsäure in Gegenwart von „HTO“ kein oder nur ein geringfügiger Aktivitätsaustausch (bis 0.02%) stattfindet.

In der Tabelle sind die Ergebnisse der Austauschversuche mit „HTO“ zusammengestellt, sie sind z. T. mit, z. T. ohne Isolierung des Lactons durchgeführt. Ohne Katalysator findet ein Aktivitätsaustausch zwischen „HTO“ und 1 auch nach sehr langer Zeit nicht statt (Vers. 1 und 2). Setzt man jedoch Triäthylamin zu, so tritt bei 100° unter der katalytischen Wirkung



des im Gleichgewicht noch vorhandenen freien Triäthylamins ein beachtlicher Austausch ein, der über 50% der Aktivität des „HTO“ betragen kann. (Vers. 3 bis 9)⁴⁾. Das Verhältnis

- 1) W. Theilacker, K.-H. Bremer und L. Seidl, Angew. Chem. 76, 376 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 375 (1964).
- 2) B. Gastambide, F. Wagnier und J. Blanc, Chimica [Zürich] 18, 182 (1964).
- 3) W. Reppe und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 596, 168 (1955).
- 4) Da sich 1 mit Salpetersäure in Gegenwart von „HTO“ glatt zu 4 oxydieren läßt, ohne daß Aktivitätsaustausch stattfindet, kann man so aus α -tritiiertem 1 Bernsteinsäure darstellen, die nur in einer CH_2 -Gruppe mit Tritium markiert ist.

Meßergebnisse für den H/T-Austausch zwischen γ -Butyrolacton (I) bzw. α,α -Dimethyl- γ -butyrolacton und tritiumhaltigem Wasser ($^3\text{H}_2\text{O}$)^{a)}

Versuch Nr.	Mol „HTO“	Mol Lacton	Mol „HTO“ Mol Lacton	Mol Triäthylamin	Versuchsdauer in Stdn. *)	Aufarbeitung	mg Dicarbonsäure	Impulse/Min. — Nulleffekt	ausgetauschte Aktivität in % der Wasseraktivität
<i>γ-Butyrolacton</i>									
1	0.108	0.192	0.563	—	2	frakt. Dest.	als Lacton gemessen	0	0
2	0.222	0.232	0.957	—	100	frakt. Dest., HNO ₃	20.21	2	0.001
3	0.056	0.116	0.483	0.025	2	HNO ₃	10.19	5260	3.77
					3		10.05	8020	5.83
					4		9.94	10040	7.37
					5		10.50	14900	10.36
4	0.112	0.178	0.629	0.050	5	frakt. Dest., HNO ₃	10.12	570	7.64
5	0.056	0.116	0.483	0.025	4	CrO ₃	20.39	22450	8.12
					5		20.40	29117	10.52
6	0.0113	0.0233	0.485	0.005	6	CrO ₃	20.30	64050	23.2
7	0.127	0.233	0.545	0.050	13	frakt. Dest., HNO ₃	19.14	95000	40.6
8	0.119	0.230	0.517	0.052	20	HNO ₃	20.35	5240	42.9
9	0.136	0.234	0.581	0.052	133	frakt. Dest., HNO ₃	20.21	7688	56.4
10	0.286	0.0466	6.14	0.010	2	HNO ₃	10.12	3065	0.17
11	0.282	0.0466	6.05	0.010	5	CrO ₃	19.61	7403	0.22
12	0.128	0.233	0.549	0.051	68 (20° ^b)	frakt. Dest., HNO ₃	20.19	49	0.38
<i>α,α-Dimethyl-γ-butyrolacton</i>									
13	0.023	0.044	0.523	0.010	2	CrO ₃	20.24	25	0.01
					5		20.08	19	0.01
14	0.0091	0.0176	0.517	0.004	6	CrO ₃	19.88	49	0.02

*) Mit Ausnahme von Nr. 12 betrug die Temperatur bei allen Versuchen 100°.

1/Triäthylamin betrug hierbei 4 : 1 bis 5 : 1, das Verhältnis 1/„HTO“ 2 : 1 bis 1 : 1. Ist „HTO“ im Überschuß vorhanden, so wird die Austauschgeschwindigkeit stark verringert (Vers. 10 und 11), da wohl die Tritiumkonzentration ansteigt, aber infolge des Gleichgewichts zwischen 1 und 3 die Konzentration an 1 kleiner wird. Durch die vermehrte Bildung von 3 nimmt dann andererseits infolge obigen Gleichgewichtes die Konzentration des Katalysators, des freien Triäthylamins, ab, so daß die Verringerung der Austauschgeschwindigkeit damit verständlich wird. Bei Raumtemp. tritt nur sehr langsam Austausch ein (Vers. 12).

Wenn der basenkatalysierte Austausch von Wasserstoff durch Tritium auf eine Enolatbildung aus 1 zurückzuführen ist, darf kein Austausch eintreten, wenn die Wasserstoffatome in α -Stellung substituiert sind. Dies wurde mit α,α -Dimethyl- γ -butyrolacton, „HTO“ und Triäthylamin bei 100° geprüft; es tritt *kein* Austausch ein (Vers. 13 und 14), die beobachtete Aktivität ist gleich der des Kontrollversuches bei der Oxydation mit Chromsäure (Salpetersäure bewirkt hier keine Oxydation). Daraus ergibt sich, daß ein Protonen-Austausch bei γ -Butyrolactonen nur in α -Stellung bei Gegenwart eines basischen Katalysators erfolgt und demnach mit der Enolatbildung solcher Lactone im Zusammenhang steht.

Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und dem Niedersächsischen Kultusministerium danken wir für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

α,α -Dimethyl- γ -butyrolacton wurde aus Äthylisobutyrat durch Einwirkung von Triphenylmethylnatrium und anschließend Äthylenoxid dargestellt⁵⁾. Ausb. 49%, Sdp. 196—198°.

Austauschversuche

γ -Butyrolacton (1) wird zusammen mit dem tritiumhaltigen Wasser (Aktivität siehe unten) und dem Katalysator die angegebene Zeit in einem 100° heißen Ölbad erhitzt.

Bei einigen Versuchen wird das markierte γ -Butyrolacton über eine 20-cm-Sinterrohrkolonne bei 45 bis 50°/0.01 Torr abgetrennt, wobei die Vorlage mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

Die Oxydation mit Salpetersäure wird mit 5 g konz. Säure auf 1 g 1 durchgeführt, wobei Bernsteinsäure (4) fast quantitativ anfällt. Für die Oxydation von 1 oder dessen α,α -Dimethylderivat mit Chromsäure wendet man auf 1 g Lacton 2 g Kaliumdichromat und 40 ccm 10-proz. Schwefelsäure an, erhitzt etwa 40 Stdn. auf 95° und extrahiert die gebildete Dicarbonsäure mit Äthylacetat.

Die radiochemische Reinigung erfolgt durch mehrfaches Auflösen der Dicarbonsäure in Wasser, das anschließend wieder durch Vakuumdestillation abgetrennt wird. Zum Schluß wird die Säure unter Zusatz von Aktivkohle aus Wasser umkristallisiert.

Radioaktivitätsmessungen

Für die Aktivitätsbestimmungen stand ein Tri-Carb-Flüssigkeits-Szintillationspektrometer der Firma Packard Instrument GmbH zur Verfügung. Die Szintillatorlösung hatte folgende Zusammensetzung: 60 g Naphthalin, 5 g 2.5-Diphenyl-oxazol, 0.2 g 1.4-Bis-[4-methyl-5-phenyl-oxazolyl-(2)]-benzol, 100 ccm Methanol, 20 ccm Äthylenglykol, aufgefüllt mit Dioxan auf 1000 ccm; sie wies bei der verwendeten Geräteeinstellung eine Zählhausbeute von 20.2% auf.

⁵⁾ B. E. Hudson und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. 63, 3162 (1941).

Mit einer Meßreihe konnte ermittelt werden, daß bei einer Einwaage von 10 mg bzw. 20 mg Dicarbonsäure auf 15 ccm Szintillatorlösung die gemessene Impulszahl um etwa 1 bzw. 2% niedriger liegt als die berechnete (*Quenchfaktor*). Für 10 mg Wasser beträgt der entsprechende Wert nur 0.5%.

Eingesetzte Wasseraktivitäten:

Verss. 1, 2, 4, 8, 9, 12 : 692 500 Zerfälle/mMol x min

Vers. 7 : 13 362 000 Zerfälle/mMol x min

Verss. 3, 5, 6, 10, 11, 13, 14 : 16 745 000 Zerfälle/mMol x min

Molekulargewichte

„HTO“ = H₂O 18.0 (der Tritiumgehalt ist zu vernachlässigen)

Bernsteinsäure 118.1

α,α -Dimethyl-bernsteinsäure 146.1

Mit diesen Daten und den in der Tabelle angegebenen Werten läßt sich berechnen:

$$\text{Ausgetauschte Aktivität in \%} = \frac{(\text{Impulse/Min.} - \text{Nulleffekt}) \times \text{Mol.-Gew. der Dicarbonsäure} \times \text{Mol Lacton} \times 100}{\text{mg Dicarbonsäure} \times \text{Quenchfaktor} \times \text{Zählausbeute} \times \text{Wasseraktivität} \times \text{Mol „HTO“}}$$

[553/65]