

Deuterierung enolisierbarer Ketone mit Deuteriochloroform

Conrad Kunick und Paul Messinger*

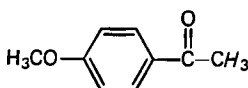
Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Hamburg,
 Laufgraben 28, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 14. Oktober 1985

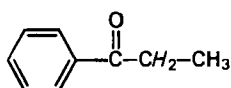
Deuteration of Enolisable Ketones with Deuteriochloroform

In presence of basic aluminium oxide an exchange of deuterium for active hydrogen in ketones takes place with deuteriochloroform.

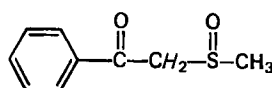
Für den Austausch von enolisierbaren Wasserstoffatomen gegen Deuterium gibt es eine Vielzahl von Verfahren^{1,2)}. Unter anderem kann man die zu deuterierende Substanz über eine Säule aus Aluminiumoxid chromatographieren, das vorher mit Deuteriumoxid in mehreren Arbeitsgängen „deutert“ wurde^{3,4)}. Bei Untersuchungen zur Konfiguration von 2-Sulfinyl-pentan-1,5-dionen fanden wir, daß ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch auch in Deuteriochloroform durch Erhitzen mit unbehandeltem basischem Aluminiumoxid stattfindet. Die Ketone 1–5 ließen sich auf diese Weise nach einmaliger Umsetzung in dem in der Tabelle angegebenen Grad deuterieren.



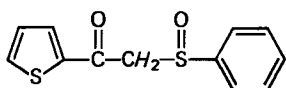
1



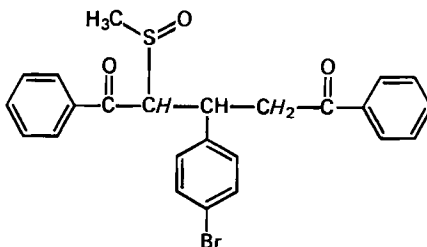
2



3



4



5

H: durch Deuterium ersetzbare Wasserstoffe; H: als Standard verwendete Wasserstoffe.

Die Reaktionen können folgendermaßen erklärt werden: Deuteriochloroform tauscht unter Basenkatalyse leicht Deuteronen gegen Protonen aus, wobei intermediär Carbanionen entstehen; die alkalische Hydrolyse über Dichlorcarben spielt hier keine Rolle, weil sie wesentlich langsamer abläuft^{5,6)}.

Tab. Deuterierte Ketone

Keton	Menge [g]	Reakt.-Zeit [h]	Deuterierungsgrad [%]
1	0.25	4	91
2	0.25	6	93
3	0.5	21	79
4	0.5	23	83 ^{a)}
5	0.5	3	78

^{a)} Standard: 2-Methylnaphthalin.



Basisches Aluminiumoxid besitzt an seiner Oberfläche Aluminiumhydroxid- und Aluminatgruppen, die ähnlich wie Wasser bzw. Hydroxylionen reagieren⁷⁾; basisches Aluminiumoxid wirkt somit gegenüber Deuteriochloroform gleichzeitig als Reaktionspartner und Katalysator:



Als Beweis für diesen Reaktionsablauf dient das Auftreten eines starken ¹H-NMR-Signals bei $\delta = 7.24$ für Chloroform nach 18stdg. Erhitzen von 5 ml Deuteriochloroform mit 0.5 g basischem Aluminiumoxid. Das auf diese Weise deuterierte Aluminiumoxid überträgt die Deuteronen auf die Ketone 1–5 in bekannter Weise^{3,4)}.

Frau H. Richter danken wir für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian EM-360 60 MHz (TMS als innerer Standard).

Deuterierung der Ketone 1–5: 1 g basisches Aluminiumoxid⁸⁾, 10 ml Deuteriochloroform und die in der Tabelle angegebene Menge Keton wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Licht zum Sieden erhitzt. In Abständen wurden Proben entnommen und davon nach Filtration und Zugabe von TMS ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Der Deuterierungsgrad wurde aus dem Verhältnis des Integrals der zu ersetzenden Wasserstoffe zu dem Integral eines Standards berechnet. Als Standard dienten inaktive Wasserstoffe im untersuchten Molekül oder, wie bei Keton 4, in einer weiteren zugesetzten Verbindung⁹⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 100-06-1 / 1, deuteriertes Keton: 54159-15-8 / 2: 93-55-0 / 2, deuteriertes Keton: 76973-09-6 / 3: 2813-22-1 / 3, deuteriertes Keton: 99764-99-5 / 4: 99764-97-3 / 4, deuteriertes Keton: 99765-01-2 / 5: 99764-98-4 / 5, deuteriertes Keton: 99765-00-1 / CDCl_3 : 865-49-6 / Al_2O_3 : 1344-28-1

¹⁾ M. Fetizon und J.-C. Gramain, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 651.

²⁾ A. F. Thomas, *Deuterium Labeling in Organic Chemistry*, S. 167; Appleton-Century-Crofts, New York 1971.

³⁾ K. Mislow, M. A. Glass, H. B. Hopps, E. Simon und G. H. Wahl Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1710 (1964).

⁴⁾ G. W. Kabalka, R. M. Pagni, P. Bridwell, E. Walsh und H. M. Hassaneen, *J. Org. Chem.* **46**, 1513 (1981).

⁵⁾ J. Hine, N. W. Burske, M. Hine und P. B. Langford, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1406 (1957).

⁶⁾ J. Hine, R. C. Peek jr. und B. D. Oakes, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 827 (1954).

⁷⁾ J. Schneckenburger, *Pharm. Ztg.* **42**, 1606 (1968).

⁸⁾ Aluminiumoxid S, basisch, aktiv für Säulenchromatographie, Riedel-de Haën 31163.

⁹⁾ Lit.²⁾, S. 409.

[233/85]