

DARSTELLUNG DEFINIERT TRITIIERTER OLEFINE
 (SYNTHESE VON IN ALLYLSTELLUNG TRITIIERTEM n-OCTEN-(1))

Alfons Saus und Peter Krings ¹⁾

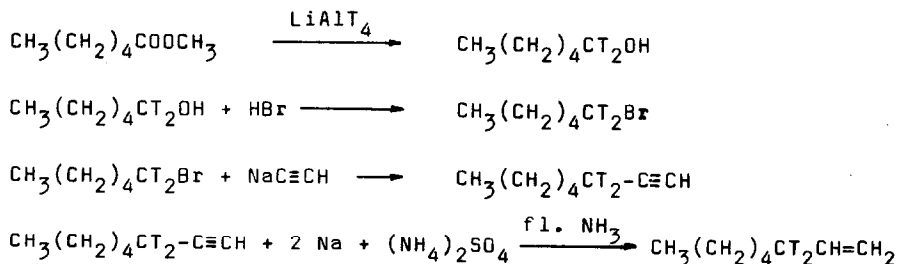
Institut für Technische Chemie, Technische Hochschule Aachen

(Received 27 December 1966)

Die von uns durchgeführten Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der katalytischen Doppelbindungsisomerisierung bei Olefinkohlenwasserstoffen ²⁻⁴⁾ machten die Synthese von in Allylstellung tritiierten endständigen Olefinen notwendig. Von den betreffenden bekannten Verfahren zur Einführung von Tritium wurden von vorneherein nur jene in Erwägung gezogen, bei denen die Tritiummarkierung in definierter Weise erfolgt und das Endprodukt in möglichst guter Ausbeute erhalten wird.

Die relativ einfache Hydrierung von Acetylen und Olefinen mit Tritium in Gegenwart von Palladium ⁵⁻⁷⁾ als Katalysator gestattet zwar die spezifische Einführung von Tritium, hat aber den Nachteil, daß bei dieser katalytischen Hydrierung ein Isotopenaustausch stattfindet ⁸⁾.

Durch Hydroborierung von Acetylen mit tritiiertem Diboran ⁹⁾ werden störende Isotopenaustauschreaktionen vermieden, doch eignet sich dieses Verfahren nur zur Darstellung von Olefinen, die an der Doppelbindung tritiiert sind. Wir stellten in Allylstellung tritiiertes n-Octen-(1) nach folgendem Reaktionsschema dar:



Durch Reduktion von Capronsäuremethylester mit tritiiertem Lithiumaluminiumhydrid entsteht quantitativ in 1-Stellung tritiiertes n-Hexanol-(1). Dieses

wird durch präparative Gaschromatographie gereinigt und durch Umsetzung mit gasförmigem HBr nach einem Verfahren von F. C. Whitmore u. Mitarbb. ¹⁰⁾ mit 83-proz. Ausbeute in 1-Bromhexan-1t₂ übergeführt. Dieses reagiert mit Natriumacetylid in flüssigem Ammoniak zu in 3-Stellung tritiiertem n-Octin-(1) (70-proz. Ausb.), das anschließend mit Natrium in flüssigem Ammoniak zum n-Octen-(1) hydriert wird ¹¹⁾ (Ausb. 89 %).

Der Nachweis für die spezifische und ohne Isotopenaustauschreaktion ablaufende Tritiierung wurde auf zwei Wegen erbracht.

a) Das durch Reduktion des Capronsäuremethylesters mit LiAlT₄ entstandene und gaschromatographisch gereinigte n-Hexanol-(1)-1t₂ wurde in alkalischem Medium mit Kaliumpermanganat zur Capronsäure oxydiert, diese mit Diazomethan verestert und der so erhaltene Capronsäuremethylester nach gaschromatographischer Reinigung radiometrisch geprüft. Er wies im Flüssigszintillationspektrometer keine Radioaktivität auf.

b) Nach dem o. a. Verfahren wurde Caprylsäuremethylester mit LiAlT₄ zu n-Octanol-(1)-1t₂ reduziert und dieses mit Stearylchlorid verestert. Durch thermische Esterspaltung erhält man n-Octen-(1)-1t₂ ^{*)}; dieses wird ozonisiert und das Ozonid durch Umsetzung mit Silberoxid in Önanthsäure übergeführt ¹²⁾.

Die Veresterung mit Diazomethan ergibt quantitativ Önanthsäuremethylester, der nach gaschromatographischer Reinigung radiometrisch untersucht wird. Er wies die Aktivitätsrate von 9 Impulsen pro Minute auf, war also praktisch radioinaktiv. Das nach der Esterspaltung erhaltene n-Octen-(1)-1t₂ hingegen besaß die Aktivität von 3660 Impulsen pro Minute.

Beide Nachweise zeigen eindeutig, daß nach dem angegebenen Verfahren die spezifische Darstellung von in Allylstellung tritiierten endständigen Olefinen ohne Isotopenaustauschreaktion möglich ist. Die Gesamtausbeute an n-Octen-(1)-3t₂ vom Reinheitsgrad 99.1 % betrug ca. 60 % d. Th. bei 0.9 % nicht umgesetztem n-Octin-(1)-3t₂.

^{*)} Diese Reaktion eignet sich zur Synthese von in 1-Stellung tritiierten endständigen Olefinen ohne Isotopenaustauschreaktionen.

Dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Gleichzeitige Darstellung von n-Hexanol-(1)- $1t_2$ und n-Octanol-(1)- $1t_2$

9,6 g (0,26 Mol) Lithiumaluminiumhydrid und 10 mg tritiiertes Lithiumaluminiumhydrid (spez. Aktivität 42 mC/mMol) werden in 250 ml abs. Äther gelöst. Zu dieser Suspension tropft man die Lösung von 26,4 g (0,2 Mol) Capronsäuremethylester und 3,2 g (0,02 Mol) Caprylsäuremethylester in 50 ml abs. Äther derart, daß der Äther ohne zusätzliche Heizung mäßig siedet. Anschließend rührt man noch 1 Std., kühlt auf 5°C ab und hydrolysiert mit 200 ml 10-proz. H_2SO_4 . Die äther. Phase wird abgetrennt und die wäörr. Phase dreimal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wäscht man nochmals mit 100 ml Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert den Äther ab.

Die verbleibenden tritiierten Alkohole werden präparativ gaschromatographisch gereinigt.

1-Bromhexan- $1t_2$

Nach dem Verfahren von F. C. Whitmore und Mitarbb. ¹⁰⁾ zur Darstellung von 1-Bromhexan erhält man aus 102 g (1 Mol) n-Hexanol-(1) und 1 ml des nach vorstehender Vorschrift hergestellten n-Hexanol-(1)- $1t_2$ 137 g (83 % d. Th.)

1-Bromhexan- $1t_2$ vom Sdp.₂₀ $53-54^{\circ}\text{C}$; n_{D}^{20} 1,4478; nach Lit. ¹⁰⁾ Sdp.₇₂₉ 154°C , n_{D}^{20} 1,4478.

n-Octin-(1)- $3t_2$

Analog einem Verfahren von F. Asinger und Mitarbb. ¹³⁾ werden aus 137 g (0,8 Mol) 1-Bromhexan- $1t_2$, 23 g (1 g-Atom) Natrium und 28,6 g (1,1 Mol) Acetylen in flüss. NH_3 64 g (70 % d. Th.) n-Octin-(1)- $3t_2$ erhalten. Sdp.₇₅₀ $125,5-126^{\circ}\text{C}$; n_{D}^{20} 1,4159; nach Lit. ¹⁴⁾ Sdp.₇₆₀ $126,2^{\circ}\text{C}$, n_{D}^{20} 1,4159.

n-Octen-(1)-3t₂

Entsprechend einer Vorschrift von F. Asinger und Mitarbb. ¹³⁾ reduziert man 50 g (0.45 Mol) n-Octen-(1)-3t₂ in 0.75 l flüss. NH₃ in Gegenwart von 95 g (0.7 Mol) (NH₄)₂SO₄ mit 20 g (0.87 g-Atom) Natrium. Ausbeute 45 g (89 % d. Th.) n-Octen-(1)-3t₂. Sdp.₇₅₀ 120-120.5°C; n_D²⁰ 1.4088; nach Lit. ¹⁴⁾ Sdp.₇₆₀ 121.28°C, n_D²⁰ 1.4087.

Radioaktivitätsbestimmung des n-Octen-(1)-3t₂

Gerät: Packard, TriCarb Spectrometer Model 3314;

Szintillatorflüssigkeit: Toluol mit 0.5 Gew.-% 2,5-Diphenyloxazol und

0.03 Gew.-% 2,2-o-Phenylen-bis-(5-phenyloxazol)

Aktivität von 1 mmol n-Octen-(1)-3t₂: 32100 Imp./Min., Zählausbeute: 43 %.

Gaschromatographische Reinheitsprüfung des n-Octen-(1)-3t₂

Gaschromatographische Arbeitsbedingungen:

Gerät: RSCo 600 II (Research Specialties Co., jetzt Warner Chilcott Laboratories, Richmond, Calif.)

Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Detektorstrom: 300 mA

Schreiber: Honeywell-Brown 1-mV-Kompensationsschreiber

Säule: 4 m V4A, Innendurchmesser: 4.75 mm

Füllung: Siliconfett, 20 % auf Chromosorb R42-60 mesh

Temperaturen: Verdampfer 232°C; Säule 92°C; Detektor 215°C

Trägergas: Helium

Gasvordruck: 25 psi

Durchflußmenge: 96.7 ml/Min.

Einspritzmenge: 2 µl

Reinheit des n-Octen-(1)-3t₂: 99.1 %

Verunreinigung: 0.9 % n-Octen-(1)-3t₂

LITERATUR

- 1) P. Krings, Teil der Dissertation Techn. Hochschule Aachen 1965
- 2) F. Asinger, B. Fell und P. Krings, Tetrahedron Letters 6, 633 (1966)
- 3) F. Asinger, B. Fell und P. Krings, Chem. Ber. 99, 1737 (1966)
- 4) B. Fell, P. Krings und F. Asinger, Chem. Ber. 99, 3688 (1966)
- 5) D. L. Williams und A. R. Ronzio, U.S. Atomic Energy Comm. Report A.E.C.U. 2126; NSA 6, 5057 (1952); J. Amer. chem. Soc. 72, 5787 (1950)
- 6) R. F. Glascock, Isotopic Gas Analysis for Biochemists, New York, John Wiley and Sons 1954, p. 227
- 7) L. Holt Smith und P. Gant, Trans. Amer. Nuclear Soc. 5 (1), 205 (1962); NSA 16, 24581 (1962)
- 8) S. Borcic, T. Strelkov und D. E. Sunko, Croat. Chem. Acta 34, 243 (1962)
- 9) R. F. Nystrom, N. H. Nam und A. J. Russo, Contract [A.T.(11-17) 890], 14 p (1964); NSA 18, 17851 (1964)
- 10) F. C. Whitmore, R. W. Schiessler, C. S. Rowland und J. N. Cosby, J. Amer. chem. Soc. 69, 236 (1947)
- 11) A. L. Henne und K. W. Greenlee, J. Amer. chem. Soc. 65, 2020 (1943)
- 12) vgl. F. Asinger, B. Fell und G. Collin, Chem. Ber. 96, 716 (1963)
- 13) F. Asinger, B. Fell und G. Steffan, Chem. Ber. 97, 1559 ff. (1964)
- 14) Advances in Chemistry Series 22, Physical Properties of Chemical Compounds - II. American Chemical Society, Washington, March 1959