

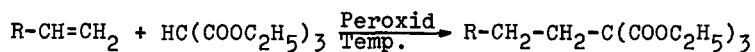
STRAHLENCHEMISCHE ADDITION VON METHANTRICARBONSÄURETRIÄTHYLESTER
AN α -OLEFINE

A. Saus und B. Dederichs

(Aus dem Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen)

(Received in Germany 1 February 1972; received in UK for publication 23 February 1972)

Bei früheren Arbeiten aus unserem Arbeitskreis zur radikalischen Addition von Methantricarbonsäuretriäthylester (MTE) an α -Olefine zu Alkan-1.1.1-tricarbonsäuretriäthylestern (1:1-Addukte)¹⁻³ gelang



die strahlenchemische Addition (Co-60-Gammastrahlen) nicht^{2,3}. Das erschien unverständlich, denn nachdem zuerst Rabilloud^{4,5} die bis dahin nur peroxidisch bzw. photochemisch initiierte Anlagerung von Polyhalogenalkanen an Olefine mit Hilfe von Gammastrahlen durchführte, sind zahlreiche Arbeiten über strahlenchemische Additions- und Telomerisationsreaktionen bekannt geworden. Daher haben wir die früheren Versuche wieder aufgegriffen.

Vorbereitung und Analyse der Proben: Die Versuche wurden mit folgenden, durch Esterpyrolyse der entsprechenden Acetate erhaltenen α -Olefinen durchgeführt: n-Hexen-(1), n-Hepten-(1), n-Octen-(1), n-Undecen-(1) und n-Dodecen-(1) (Gaschromatographische Reinheit der Olefine > 99 %). Die Darstellung des MTE erfolgte nach Literaturangaben^{6,7} (Reinheit nach Elementaranalyse 100 %). Eingewogene Mengen an MTE und Olefin (Tab.2) wurden in geometrisch einheitliche Glasgefäße gefüllt, durch wiederholtes Ausfrieren und Evakuieren entgast und unter Argon-Schutzgasatmosphäre bei Raumtemperatur bestrahlt. Danach erfolgte zur Entfernung von nicht umgesetztem Olefin zunächst eine Normaldruckdestillation, dann eine Vakuumdestillation (90°/0.4 Torr) zur weitestgehenden Abtrennung von restlichem MTE. Der Destillationsrückstand wurde quantitativ gaschromatographisch auf seinen Gehalt an 1:1-Addukt analysiert. Authentische Alkan-1.1.1-tricarbonsäuretriäthylester^{2,8,9} dienten als Vergleichssubstanzen (Analysendaten der Testgemische s. Tab. 1).

Arbeitsbedingungen zur gaschromatographischen Analyse: Gerät: Research Specialties WC LJD 1680 K; Kolonne: 5 m gepackt, Außen-Ø 3.29 mm, Innen-Ø 2.0 mm; Stationäre Phase: Silicon-Gummi SE 52; Trägermaterial: Chromosorb W 5 % auf 120-

140 mesh; Trägergas: Vordruck 70 psi; Durchflußmenge: 6.8 ml/Min; Detektor: Katharometer W 2x Brückenspannung 30-40 Volt, Brückenstrom 210 mA; Schreiber: Honeywell GC 15 R 0-1 mV; Papiervorschub: 25.4 mm/Min; Einspritzmenge für I Voruntersuchungen: 0.2 μ l (MTE allein, Trennung MTE und C₂ sowie MTE und C₃); II Testgemische und Versuchsprodukte: 0.8 μ l; Temperaturen für I Voruntersuchungen und die Qualität. Trennung der gereinigten und ungereinigten Alkantricarbonsäureester; Kolonne: 150-330°C \pm 2 %; Detektor: 250°C \pm 2 %; Verdampfer: 330°C \pm 2 %; Programmierrate: 10°C/Min. von 150-330°C; II Untersuchung des Testgemisches und der Versuchsproben: Wegen besserer Trennung des MTE vom Propan-1.1.1-tricarbonsäureester wurden die Temperaturverhältnisse wie folgt geändert: Kolonne: 180-330°C \pm 2 %; Detektor: 250°C \pm 2 %; Verdampfer: 330°C \pm 2 %; Programmierung a) 7 Min. isotherm bei 180°C, b) dann von 180-330°C mit 14°C/Min.

Tabelle 1 Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse homologer Alkan-1.1.1-tricarbonsäure-triäthylester C₂-C₉; MTE als Lösungsmittel

C-Zahl	Einwaage mg	Zusammensetzung in % (ber.)	Ergebnisse der Analysenteste					Zusammensetzung in % (gef.) ^a	Korrekt.- Faktor	Δ % ^b
			I	II	III	IV	V			
C ₃	212.2	31.19	27.60	25.95	25.46	26.64	27.97	26.73	1.167	2.51
C ₄	120.1	17.65	16.46	14.51	16.13	16.80	16.75	16.45	1.073	2.29
C ₅	92.8	13.64	14.20	15.27	13.78	11.82	13.82	13.93	0.979	3.45
C ₆	116.5	17.12	17.80	17.36	18.31	19.52	18.05	18.05	0.948	2.16
C ₇	69.3	10.19	11.19	14.99	13.48	12.11	11.54	12.38	0.823	3.80
C ₈	48.4	7.11	8.92	8.41	9.96	9.87	8.51	9.10	0.781	1.55
C ₉	21.1	3.10	3.83	3.50	2.88	3.23	3.36	3.36	0.923	0.95

a) Die höchsten und tiefsten Werte der Testgemische I bis V wurden eliminiert, die übrigen Werte dann gemittelt.

b) abs. Differenz zwischen dem höchsten und tiefsten Einzelwert

Abhängigkeit der Addition vom Mischungsverhältnis der Reaktanden und der Kettenlänge des Olefins: Tabelle 2 enthält alle mit den eingesetzten Olefinen bei je drei verschiedenen Mischungsverhältnissen zwischen Olefin und MTE erhaltenen Ergebnisse. Sie zeigen, daß α -Olefine MTE mit z.T. guten Energieausbeuten strahlenchemisch addieren. Bei konstantem molarem Mischungsverhältnis von MTE : Olefin hängt die Ausbeute an 1:1-Addukt sehr von der Kettenlänge des α -Olefins ab; gute Ergebnisse wurden mit α -Olefinen der C-Zahl >6 erzielt, wobei n-Undecen-(1) jeweils die besten Ausbeuten lieferte. Im Gegensatz zu dem von Asinger und Mitarbb.¹⁻³ ermittelten optimalen molaren Mischungsverhältnis von MTE : Olefin wie 5 : 1 wird hier als günstigstes Verhältnis 10 : 1 gefunden.

Tabelle 2 Abhängigkeit der Ausbeute und des G-Wertes für die Bildung des 1:1-Adduktes bei der strahlenchemischen Addition von MTE an α -Olefine
 a) von der Kettenlänge des Olefins, b) vom Mol.-Verh. von MTE : Olefin. Reakt.-Bedingungen: 20°, Dosisleistung: $2.5 \cdot 10^5$ rad/h

Olefin	MTE : Olefin		Bestrah- lungs- dosis (rad)·10 ⁷	Ausb. an 1:1-Addukt ^a		G-Wert ^b
	Mol.- Verh.	Mengen- verh. in g		g	% d.Th.	
n-Hexen-(1)	0.74 : 1	28.7 : 14	3.75	0.17	0.42	1.0
	3.6 : 1	43.0 : 4.2	3.75	0.11	0.69	22.3
	7.6 : 1	34.4 : 1.68	3.75	nicht bestimmbar		< 1
n-Hepten-(1)	1 : 1	23.2 : 9.8	4.63	0.38	1.14	2.5
	5 : 1	34.8 : 2.94	4.5	0.05	0.5	1.2
	10 : 1	46 : 2	4.0	0.29	4.29	11.1
n-Octen-(1)	1 : 1	23.2 : 11.2	4.6	1.6	4.67	9.1
	5 : 1	58 : 5.6	3.8	6.21	36.02	85
	10 : 1	46.4 : 2.24	3.8	2.9	41.76	100
n-Undecen-(1)	1 : 1	23.2 : 15.4	3.85	5.12	13.72	22.4
	5 : 1	58 : 7.7	3.85	9.86	50.29	86.5
	10 : 1	46.4 : 3.08	3.85	4.73	60.38	104
n-Dodecen-(1)	1 : 1	nicht mischbar				
	5 : 1	58 : 8.4	3.75	8.84	44.2	70.3
	10 : 1	46.4 : 3.36	3.75	3.88	48.5	77

a) Ausbeute, berechnet auf die Menge des eingesetzten Olefins

b) Berechnet für die Entstehung des 1:1-Adduktes, bez. auf eingesetztes Olefin

Dosisabhängigkeit der Addition von MTE an n-Dodecen-(1): Zur Feststellung des funktionellen Verlaufs der Addition wurden am Beispiel des n-Dodecen-(1) Versuche mit steigender Gesamtbestrahlungsdosis durchgeführt (Tab.3).

Die Gesamtreaktion nimmt einen linearen Verlauf mit der Bestrahlungsdosis (Mittlerer G-Wert = 75). Unter der Annahme, daß bei der Bestrahlung von MTE primär 3-5 Radikale entstehen ⁺, verläuft die Addition als Radikalkettenreaktion mit der kinetischen Kettenlänge von ca. 20.

⁺ Untersuchungen zur Radiolyse von Methantricarbonsäuretriäthylester sind z. Zt. noch in Arbeit.

Tabelle 3 100 eV-Ausbeuten (G-Werte) für die Addition von MTE an n-Dodecen-(1) in Abhängigkeit von der Gesamtdosis (einfaches molares Verhältnis von MTE : n-Dodecen = 5 : 1; 0.25 Mol MTE; 0.05 Mol n-Dodecen)

Bestrahlungsdosis (rad)·10 ⁷	1:1-Addukt g	G-Wert (1:1-Addukt)	Mittl. G-Wert
0.75	2.12	81	
1.5	3.5	66	75
3.0	8.1	77	

Dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

1. F. Asinger, B. Fell, H. H. Vogel u. H. Meuser, *Angew. Chem.* **78**, 595 (1966)
2. F. Asinger, B. Fell u. H. H. Vogel, *Tetrahedron Letters* **39**, 3867 (1967)
3. H. H. Vogel, *Synthesis, Intern. Journ. of Methods in Synth. Org. Chemistry*, No. 3, 99 (1970), Georg Thieme Verlag, Stuttgart
4. G. Rabilloud u. P. Traynord, *Compt. Rend.* **251**, 1505 (1960)
5. G. Rabilloud, *Compt. Rend.* **259**, 3009 (1964)
6. H. Lund, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67** B, 935 (1934)
7. *Organic Syntheses Coll. Vol. III*, S. 553, John Wiley a. Sons, Inc. New York 1955
8. H. Böhme u. L. Häfner, *Chem. Ber.* **99**, 281 (1966)
9. H. Böhme u. L. Häfner, *Chem. Ber.* **99**, 879 (1966)