

Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg,  
78 Freiburg i. Br., Stefan-Meier-Str. 31

## **$^{13}\text{C}$ -Angereicherte Monomere zur NMR-Spektroskopie von Polymeren**

Bernhard Stützel, Wolfgang Ritter und Karl-Friedrich Elgert

(Eingegangen am 14. Mai 1975)

### ZUSAMMENFASSUNG:

Ausgetestete Synthesewege für folgende partiell  $^{13}\text{C}$ -angereicherte Monomere werden beschrieben:

Gemisch aus  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -2-Phenylpropen,  $3\text{-}^{13}\text{C}$ -2-Phenylpropen und 2-Phenylpropen,  
2-( $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Phenyl)-propen,  
2- $^{13}\text{C}$ -Butadien-1,3,  
1- $^{13}\text{C}$ -Butadien-1,3,  
2- $^{13}\text{C}$ -Methacrylnitril,  
 $^{13}\text{CN}$ -Methacrylnitril.

Die Dotierungsgrade wurden durch die  $^{13}\text{C}$ -Satelliten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sowie durch Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Monomeren mit natürlichem und angereichertem  $^{13}\text{C}$ -Gehalt bestimmt.

### SUMMARY:

Methods for preparation of the following partially  $^{13}\text{C}$ -enriched monomers have been checked:

Mixture of  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -2-phenylpropene,  $3\text{-}^{13}\text{C}$ -2-phenylpropene and 2-phenylpropene,  
2-( $1\text{-}^{13}\text{C}$ -phenyl)propene,  
2- $^{13}\text{C}$ -butadiene-1,3,  
1- $^{13}\text{C}$ -butadiene-1,3,  
2- $^{13}\text{C}$ -methacrylonitrile,  
 $^{13}\text{CN}$ -methacrylonitrile.

The degree of  $^{13}\text{C}$ -enrichment has been determined by  $^{13}\text{C}$ -satellites in the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum and by comparison of the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of the  $^{13}\text{C}$ -enriched compound and its corresponding natural abundant species.

### *Einleitung*

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie stellt derzeit die leistungsfähigste Methode zur Untersuchung des Aufbaues von Polymerketten dar<sup>1</sup>. Gegenüber der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie<sup>2,3,4</sup> ist sie begünstigt durch die großen chemischen

Verschiebungen bis zu 200 ppm. Anfängliche Beschränkungen durch das geringe natürliche Vorkommen des  $^{13}\text{C}$ -Isotops von 1,15 Atom-% wurden durch die Entwicklung des Fourier-Impulsverfahrens weitgehend überwunden<sup>5</sup>.

Die Übertragung der  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie auf kompliziertere Systeme, wie z. B. Co- und Terpolymere, ist erschwert, weil die Identifizierung der Signale in den sehr linienreichen Spektren dieser Polymeren nicht immer mit der erforderlichen Sicherheit möglich ist. Off-Resonance-Verfahren bzw. Spektren mit  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungen liefern häufig nur allgemeine Informationen über die Bindungsverhältnisse der einzelnen C-Kerne in der Polymerkette. Als Folge des Polymerisationsmechanismus werden die Monomeren sequentiell in die Polymerkette eingebaut. Die  $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie liefert Informationen über Häufigkeit und Aufbau von Sequenzen mit bis zu 5 Monomereinheiten<sup>6</sup>. Die Hauptschwierigkeit bei der Zuordnung von Sequenzsignalen besteht dabei in der Identifizierung von Signalen mit geringer Intensität. Die Häufigkeiten von Monomersequenzen und damit die Partialintensitäten ihrer Resonanzlinien können extreme Unterschiede aufweisen. Bedingt durch das Meßverfahren ist der Grundlinie des Spektrums eine hochfrequente und breitbandige Wechselspannung, das „Rauschen“, überlagert. Das Signal/Rausch-Verhältnis stellt die Maßzahl dar, um welchen Faktor die Amplitude des Signals größer ist als die Amplitude der störenden Wechselspannung. Durch das n-fache Addieren eines Spektrums kann das Signal/Rausch-Verhältnis um den Faktor  $\sqrt{n}$  verbessert werden.

Enthält z. B. ein Spektrum zwei Resonanzlinien mit dem Intensitätsverhältnis 1:100, so müßte man das Spektrum 10000mal öfter addieren, um für die schwächere Resonanzlinie dasselbe Signal/Rausch-Verhältnis zu erreichen wie für die intensivere Linie. Eine beliebige Verlängerung der Meßzeiten ist jedoch in der Praxis meist nicht möglich. Um dennoch eine einwandfreie Identifizierung von intensitätsschwachen Signalen zu erreichen, muß die natürliche Häufigkeit des  $^{13}\text{C}$ -Isotops durch Anreicherung erhöht werden. Bei gleicher Zahl der addierten Spektren verbessert sich dabei das Signal/Rausch-Verhältnis um den Anreicherungsfaktor n. Andererseits würde sich bei gegebenem Signal/Rausch-Verhältnis die Meßzeit um den Faktor  $1/n^2$  verkürzen. Das ist dann wichtig, wenn nur geringe Substanzmengen, etwa als Umsatzproben aus Polymerreaktionen, zur Verfügung stehen. Darüber hinaus stellt die gezielte Anreicherung eines Monomeren eine wirkungsvolle Zuordnungshilfe dar.

Die Anwendung gezielt angereicherter Monomere kann jedoch wegen des hohen Preises der Ausgangssubstanzen sowie der zahlreichen Synthesestufen nur in Einzelfällen erfolgen.

Im Rahmen einer Untersuchung zur NMR-Spektroskopie von Polymeren aus  $\alpha$ -Methylstyrol, Butadien und Methacrylnitril war die <sup>13</sup>C-Anreicherung als Zuordnungshilfe wie auch zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses erforderlich. Für die Synthese dieser Monomeren wurden daher Reaktionen ausgesucht, die im Laboratoriumsmaßstab neben hohen Ausbeuten, d. h. einer möglichst geringen Zahl von Nebenprodukten, eine gezielte Anreicherung ermöglichten.

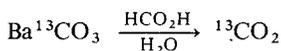
Obwohl einige Synthesevorschriften aus Arbeiten über <sup>14</sup>C-Anreicherung übernommen werden konnten, waren für die erfolgreiche Übertragung vom Halbmikromaßstab in den Bereich kleiner Laboransätze Modifikationen erforderlich.

Ausgangsprodukt war immer das relativ kostengünstige <sup>13</sup>C-Bariumcarbonat (90 Atom-% <sup>13</sup>C).

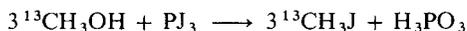
### 1. <sup>13</sup>C-Angereicherte Zwischenprodukte aus Ba<sup>13</sup>CO<sub>3</sub>

Für die Synthese von  $\alpha$ -Methylstyrol, Butadien und Methacrylnitril wurde die Zahl der im ersten Schritt aus Ba<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> hergestellten organischen Verbindungen beschränkt. Es ist sinnvoll, zum Erreichen der Syntheseziele von den im folgenden genannten 5 Produkten auszugehen, die mit guten Ausbeuten aus den angewendeten Reaktionen zur Verfügung stehen.

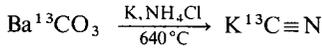
#### 1.1 Methanol-<sup>13</sup>C<sup>7</sup>



#### 1.2 Methyljodid-<sup>13</sup>C<sup>8</sup>



1.3 Kaliumcyanid- $^{13}\text{C}$  <sup>9</sup>



1.4 1- $^{13}\text{C}$ -Essigsäure <sup>10, 11</sup>



1.5 2- $^{13}\text{C}$ -Essigsäure <sup>10, 11</sup>

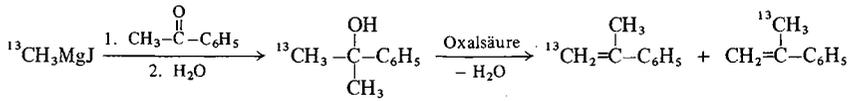


Diese fünf Zwischenprodukte lassen sich als Schlüsselsubstanzen auch für Synthesen der folgenden, in unterschiedlichen Positionen angereicherten Monomeren verwenden: Styrol, Vinylchlorid, Acrylnitril, Methacrylat, Methylmethacrylat, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien.

2. *Synthese der Monomeren*

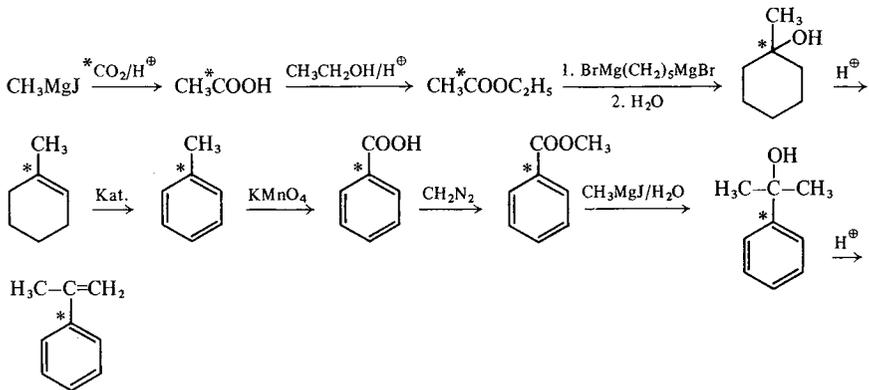
Im Rahmen unserer Arbeiten richtete sich das Interesse auf die drei Monomeren  $\alpha$ -Methylstyrol, Butadien und Methacrylnitril, über deren  $^{13}\text{C}$ -Anreicherung auch im folgenden berichtet wird. Weitere  $^{13}\text{C}$ -Dotierungen, z. B. an Styrol, Isopren und Dimethylbutadien, werden zur Zeit im Rahmen weiterer Arbeiten vorgenommen. Die bei den beschriebenen Synthesen mitunter auftretenden Gemische von an unterschiedlichen Positionen angereicherten Monomeren sind für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie von daraus hergestellten Monomeren nicht störend. In manchen Fällen, z. B. bei dem unter 2.1 beschriebenen Gemisch von 1- $^{13}\text{C}$ -2-Phenylpropen, 3- $^{13}\text{C}$ -2-Phenylpropen und 2-Phenylpropen ist die gleichzeitige Beobachtung der  $^{13}\text{C}$ -Sonde in der  $\text{CH}_3$ - und in der  $\text{CH}_2$ -Gruppe erwünscht. Zur  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren-Zuordnung sowie für die Anhebung intensitätsschwacher Signale liegt ein weiterer Vorteil dieses Substanzgemisches darin, daß keine  $^{13}\text{C}$ -/ $^{13}\text{C}$ -Kopplungen zwischen benachbarten Gruppen in der gleichen Einheit zu befürchten sind.

2.1 Gemisch aus 1-<sup>13</sup>C-2-Phenylpropen (1-<sup>13</sup>C- $\alpha$ -Methylstyrol), 3-<sup>13</sup>C-2-Phenylpropen (3-<sup>13</sup>C- $\alpha$ -Methylstyrol) und 2-Phenylpropen ( $\alpha$ -Methylstyrol)<sup>12</sup>

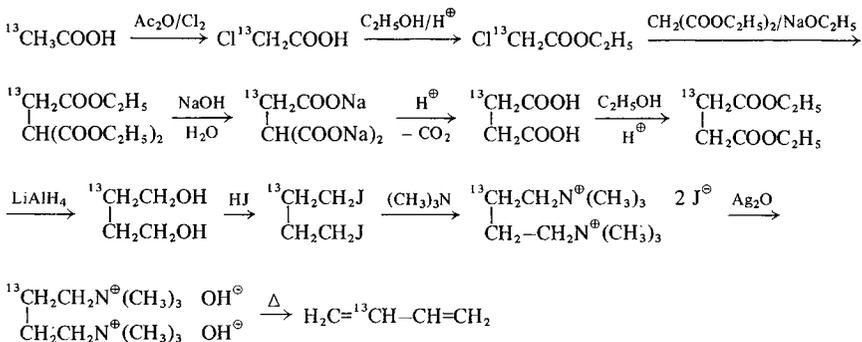


2.2 2-(1-<sup>13</sup>C-Phenyl)-propen<sup>13,14,15,16,17</sup>

Die Anreicherungsstelle ist durch \* gekennzeichnet.



2.3 2-<sup>13</sup>C-Butadien-1,3



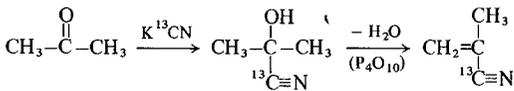
Über alle Stufen erzielten wir, bezogen auf eingesetzte mol  $^{13}\text{C}$ , 16% Ausbeute. Der angewandte Reaktionsweg von Butandiol-1,4 zum Butadien ist trotz einer höheren Anzahl von Stufen wegen höherer Ausbeute an reinem Butadien der katalytischen Dehydratisierung des Diols vorzuziehen.

#### 2.4 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Butadien-1,3

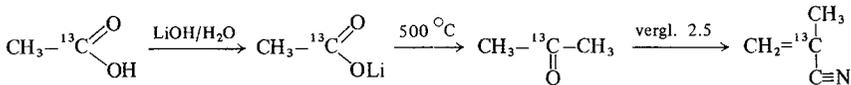


Infolge der Gleichverteilung der Reaktivität der Endgruppe ist ein statistisches Gemisch aus  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $\text{B}_1$ ),  $\text{H}_2^{13}\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $\text{B}_2$ ) und  $\text{H}_2^{13}\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $\text{B}_3$ ) zu erwarten. Bei dem eingesetzten Verhältnis von  $\text{KCN}/\text{K}^{13}\text{CN}=8,65$  bestand das Endprodukt aus 80,3%  $\text{B}_1$ , 18,6%  $\text{B}_2$  und 1,1%  $\text{B}_3$ . Da die Menge von  $\text{B}_3$  klein gegenüber der von  $\text{B}_2$  ist, ist dieses Gemisch geeignet für die gezielte  $^{13}\text{C}$ -Anreicherung in Polymeren, denn meßbare  $^{13}\text{C}$ -/ $^{13}\text{C}$ -Kopplungen treten dann nicht auf.

#### 2.5 $^{13}\text{CN}$ -Methacrylnitril



#### 2.6 $2\text{-}^{13}\text{C}$ -Methacrylnitril



### 3. Bestimmung des Dotierungsgrades

Da es aus eingangs erwähnten Gründen wichtig ist, wenig Substanzverluste zu haben, ist es oft sinnvoll, Zwischenprodukte nicht vollkommen zu reinigen, sondern mit nicht störenden Beimengungen gleich wieder einzusetzen. Mitunter muß jedoch auf einer solchen Stufe eine Isotopenverdünnung vorgenommen werden (z. B. wenn die Substanzmenge zu klein geworden ist). Dann ist es wichtig, den exakten  $^{13}\text{C}$ -Dotierungsgrad des Endproduktes oder eines geeigneten Zwischenproduktes zu messen. An einigen Beispielen werden im folgenden Bestimmungen des Dotierungsgrades aufgezeigt.

Zur Messung des Anreicherungsgrades bieten sich zwei Methoden an. Einmal der Vergleich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums der dotierten und der undotierten Substanz, zum anderen die Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -Satelliten des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums. Die erstgenannte Methode ist universell anwendbar, die zweite be-

schränkt sich auf C-Atome, an denen noch Protonen gebunden sind. Trotzdem ist die letztgenannte Methode mitunter vorzuziehen, da bei kleinen Substanzmengen zur <sup>1</sup>H-NMR-Messung eine geringere Meßzeit an einem einfacher zu handhabenden Gerät erforderlich ist. Wegen der längeren Meßzeiten (von 1 bis 6 h pro Spektrum) bei <sup>13</sup>C-NMR-Spektrometern sind diese oft in ihrer Meßkapazität überlastet. Die Auswertung der <sup>13</sup>C-Satelliten ist daher als schnelle Methode in der Laboratoriumspraxis sehr wertvoll.

### 3.1 Bestimmung des <sup>13</sup>C-Dotierungsgrades durch <sup>1</sup>H-NMR

#### 3.1.1 <sup>13</sup>C-Phenylpropene nach 2.1

Das Kohlenstoffisotop <sup>13</sup>C hat den Kernspin 1/2 und koppelt stark mit direkt gebundenen Protonen. Kopplungskonstanten von 120 bis 200 Hz sind zu erwarten.

Bereits in Substanzen mit dem natürlichen <sup>13</sup>C-Gehalt von 1,15% führt die Kopplung zwischen <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C zu beobachtbaren Signalen<sup>25</sup>.

Das nach Syntheseweg 2.1 dargestellte Produkt sollte aus 80% 2-Phenylpropen ( $\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ), 10% 1-<sup>13</sup>C-2-Phenylpropen ( $\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}-\text{CH}_3$ )

und 10% 3-<sup>13</sup>C-2-Phenylpropen ( $\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ) bestehen.

Zur Überprüfung dieser erwarteten Zusammensetzung wurden die <sup>13</sup>C-Satelliten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ausgewertet.

Abb. 1 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Methylgruppe des o.g. Substanzgemisches. Signal b zeigt die Resonanz der —CH<sub>3</sub>-Gruppe, die Signale a und c die der —<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>-Gruppe.

Der <sup>13</sup>C-Kern koppelt mit den drei magnetisch identischen Protonen zu einem Dublett (a, c).

Die Kopplungskonstante beträgt 129 Hz. Die Signalfächen sind den Konzentrationen der zugrundeliegenden Gruppen proportional. Die Auswertung ergibt  $9,2 \pm 1\%$  —<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>.

In Abb. 2 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der =CH<sub>2</sub>-Gruppe des gleichen Produktes dargestellt. Die Signale a und b sind die Resonanzen der Protonen H<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> der =CH<sub>2</sub>-Gruppe.

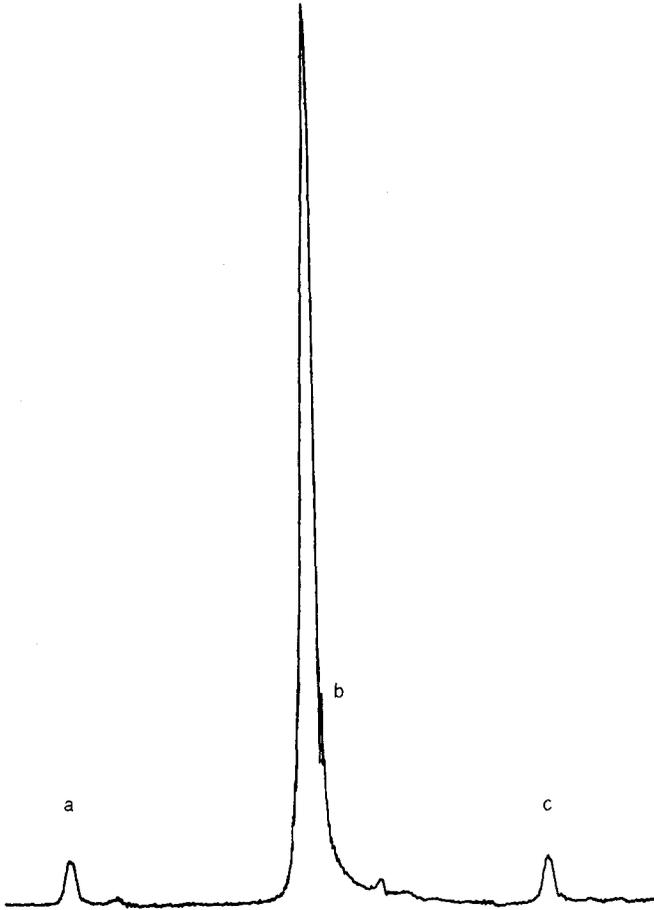


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Methylgruppe der 2-Phenylpropene nach 2.1. b: Resonanz der  $-\text{}^{12}\text{CH}_3$ -Gruppe; a und c: Resonanzen der  $-\text{}^{13}\text{CH}_3$ -Gruppe.

In der  $=\text{}^{13}\text{CH}_2$ -Gruppe koppelt der  $^{13}\text{C}$ -Kern mit dem Proton  $\text{H}_\text{A}$  mit 158 Hz zu den Signalen  $\text{a}'$  und  $\text{a}''$ , das Proton  $\text{H}_\text{B}$  mit den Kopplungskonstanten 160 Hz zu  $\text{b}'$  und  $\text{b}''$ . Die Feinstruktur der Signale  $\text{b}$ ,  $\text{b}'$  und  $\text{b}''$  rührt von der allylischen Kopplung mit den Protonen der  $-\text{CH}_3$ -Gruppe her. Die Auswertung ergibt  $10,2 \pm 1\% = \text{}^{13}\text{CH}_2$ .

### 3.1.2 2- $^{13}\text{C}$ -Butadien-1,3

Im Falle des Butadiens wurde wegen des niedrigen Siedepunkts dieser Verbindung die Bestimmung des Dotierungsgrades auf der Stufe des Bernstein-

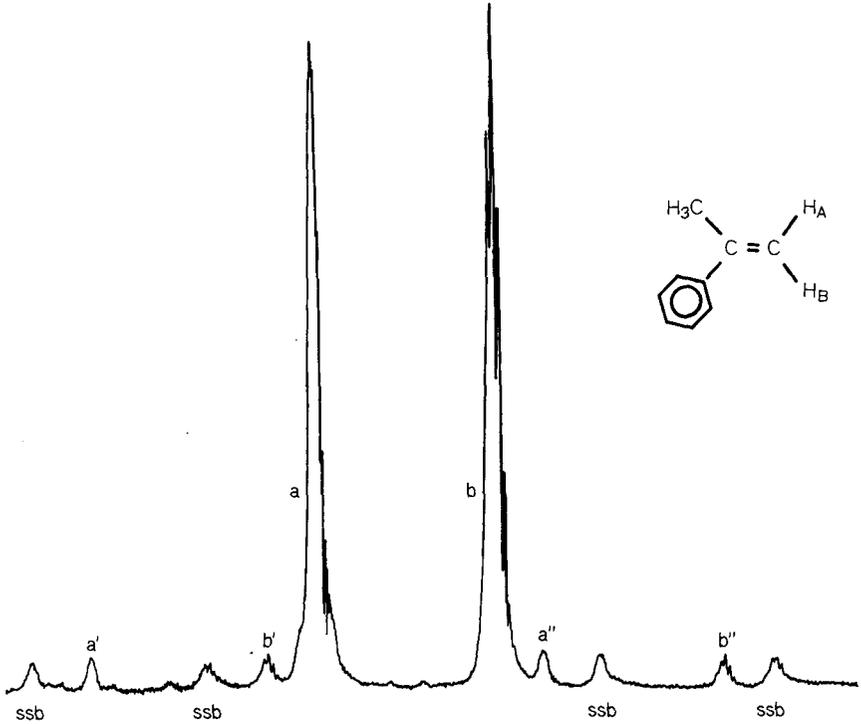


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der =CH<sub>2</sub>-Gruppe der 2-Phenylpropene nach 2.1. a: Resonanz des Protons H<sub>A</sub> der =<sup>12</sup>CH<sub>2</sub>-Gruppe; b: Resonanz des Protons H<sub>B</sub> der =<sup>12</sup>CH<sub>2</sub>-Gruppe, a' und a'': Resonanz des Protons H<sub>A</sub> der =<sup>13</sup>CH<sub>2</sub>-Gruppe; b' und b'': Resonanz des Protons H<sub>B</sub> der =<sup>13</sup>CH<sub>2</sub>-Gruppe; ssb: Rotationsseitenbänder.

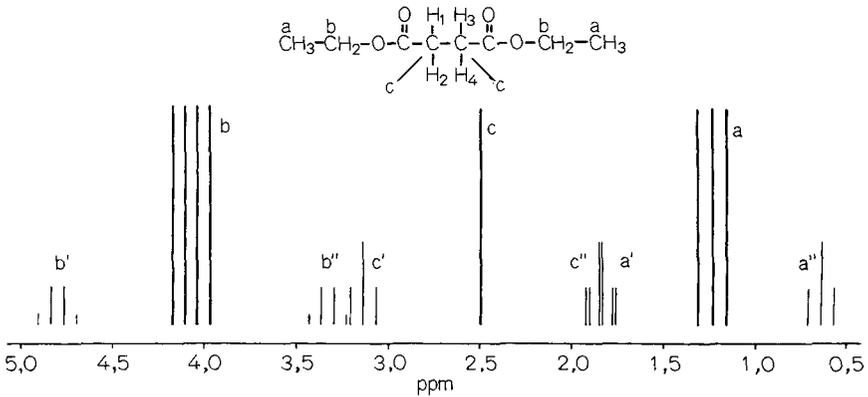


Abb. 3. Schema des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von Bernsteinsäurediäthylester nach 2.3; Erklärung der Signale s. Abschn. 3.1.2.

säurediäthylesters vorgenommen. Abb. 3 zeigt ein Schema vom  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des  $2\text{-}^{13}\text{C}$ -Bernsteinsäurediäthylesters mit sämtlichen  $^{13}\text{C}$ -Satelliten. Die Zuordnung ist im Formelbild der Abb. 3 angegeben.

Die Satelliten der  $-\text{CH}_2$ -Gruppen c, c' und c'' spalten in je ein Triplett auf, da die geminalen Protonen  $\text{H}_1$  und  $\text{H}_2$ , die an einen  $^{13}\text{C}$ -Kern gebunden sind, und die geminalen Protonen  $\text{H}_3$  und  $\text{H}_4$ , gebunden an einen  $^{12}\text{C}$ -Kern, magnetisch nicht mehr äquivalent sind. Für den umgekehrten Fall gilt entsprechendes. Die Wahrscheinlichkeit, daß sowohl  $\text{H}_1$  und  $\text{H}_2$  als auch  $\text{H}_3$  und  $\text{H}_4$  an einen  $^{13}\text{C}$ -Kern gebunden sind, beträgt nur etwa 0,01%.

Durch Vergleich der Intensitäten der Satelliten c' und b'' kann der Dotierungsgrad des  $2\text{-}^{13}\text{C}$ -Bernsteinsäurediäthylesters bei geringer Anreicherung genauer bestimmt werden als durch Vergleich des Hauptsignals c mit den Satellitensignalen c'. Abb. 4 zeigt den Resonanzbereich b'' und c' des  $2\text{-}^{13}\text{C}$ -Bernsteinsäurediäthylesters. Die Auswertung der Flächen ergab einen  $^{13}\text{C}$ -Dotierungsgrad von 6,2%.

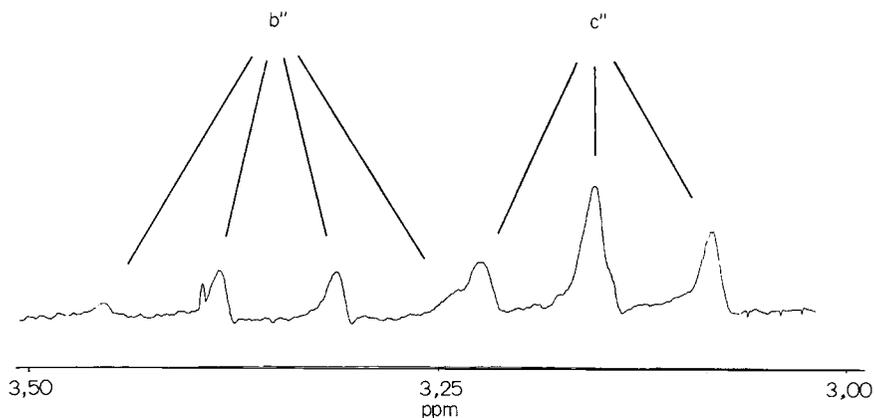


Abb. 4. Teilbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von Bernsteinsäurediäthylester nach 2.3; Erklärung der Signale s. Abschn. 3.1.2.

### 3.2 Bestimmung des Dotierungsgrades durch $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

#### 3.2.1 Methacrylnitril

In Fällen, in denen am  $^{13}\text{C}$ -Atom keine Wasserstoffatome gebunden sind, ist die vorher beschriebene  $^{13}\text{C}$ -Satellitenmethode nicht anwendbar. Der Dotie-

rungsgrad kann aber, wie eingangs erwähnt, in allen Fällen auch durch Vergleich der <sup>13</sup>C-Spektren der undotierten und der dotierten Monomeren bestimmt werden. Diese Methode stellt einen unmittelbaren Vergleich des natürlichen <sup>13</sup>C-Gehaltes mit dem durch Dotierung erhöhten dar. Wichtige Voraussetzung ist hier die Einhaltung gleicher Meßbedingungen bei Aufnahme der beiden <sup>13</sup>C-Spektren, denn es können sonst durch die möglicherweise unterschiedlichen Relaxationszeiten große Fehler auftreten.

Abb. 5 zeigt den Vergleich von Teilbereichen der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Methacrylnitril mit natürlichem <sup>13</sup>C-Gehalt (A) und von dem in der CN-Grup-

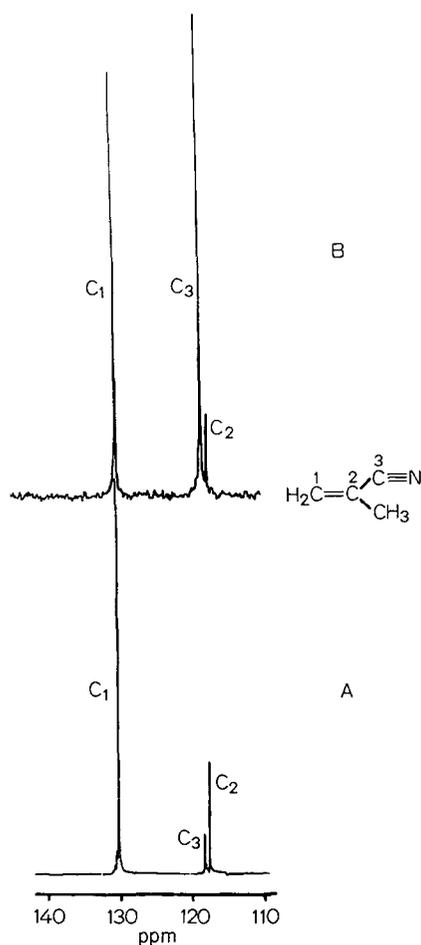


Abb. 5. Vergleich der Ausschnitte von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Methacrylnitril und <sup>13</sup>CN-Methacrylnitril. A: natürlicher <sup>13</sup>C-Gehalt; B: <sup>13</sup>C-angereichert.

pe angereicherten Produkt (B). Durch relativen Vergleich der Signalintensitäten ergab sich ein  $^{13}\text{C}$ -Gehalt in der Nitrilgruppe von  $15,9 \pm 1\%$ .

### *Experimenteller Teil\**

#### 1.1 $^{13}\text{C}$ -Methanol

59,1 g  $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3^{**}$  wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer tropfenweise mit insgesamt 120 ml 50-proz. Ameisensäure versetzt. Das entstehende  $^{13}\text{CO}_2$  wurde über zwei kleine Trockentürme mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und über eine mit einem Magnetrührer bewegte Lösung von 18 g  $\text{LiAlH}_4$  in 1 l absolutem Diäthylenglykoldiäthyläther geleitet. Die Apparatur ist geschlossen, die Erzeugung von  $\text{CO}_2$  wurde der Aufnahmegeschwindigkeit angepaßt. Zum Auffangen von Druckschwankungen diente ein Luftballon. Nach 3 bis 4 h hatte die Hauptmenge des Kohlendioxids reagiert. Nach vollständigem Umsatz in 12 h wurden mit trockenem  $\text{N}_2$  evtl. verbliebene Reste von  $\text{CO}_2$  durch die Lösung gespült. Der so erhaltenen Mischung wurden im Verlaufe von etwa 2 bis 3 h 540 g Diäthylenglykolmonobutyläther in geöffneter Apparatur unter Rühren zuge tropft. Von dem auf 55 bis 60°C erhitzten Reaktionsgemisch wurde das Methanol i. Vak. in eine mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlte Vorlage einkondensiert und durch mehrmaliges Umkondensieren von höhersiedenden Flüssigkeiten getrennt. Die Ausbeuten lagen zwischen 85 und 95%. Das Produkt war völlig trocken.

#### 1.2 $^{13}\text{C}$ -Methyljodid

In ein Carius-Rohr mit einem 12 mm Durchgangshahn und 500 ml Volumen wurden 60 g Jod durch einen langen Trichter eingefüllt. Das Rohr wurde verschlossen, mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlt, und nach Öffnen wurden 12 g roter Phosphor sowie 18 ml Wasser langsam zugegeben. Danach erfolgte die Zugabe von 8 bis 10 ml  $^{13}\text{C}$ -Methanol (Herstellung s. 1.1). Das Rohr wurde eingefroren, evakuiert und der Hahn gesichert. Nach Auftauen und langsamem Anheizen wurde die Mischung bei entsprechender Eintauchtiefe im Ölbad bei 100°C eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Aus dem nun wieder an einer Vakuumapparatur angeschlossenen Rohr wurde das Rohprodukt ( $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PH}_3$ ) in eine Vorlage mit 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  kondensiert und mit einem Magnetrührer eine min gerührt. Danach wurde in eine Vorlage mit 20 g Phosphorpentoxid einkondensiert und nach dem Auftauen etwa 20 min gerührt.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  reagiert mit dem Hauptteil von  $\text{PH}_3$  und trocknet das Produkt, das nach erneutem Umkondensieren als reines Endprodukt vorlag. Die Ausbeuten lagen bei 85–95%.

---

\* Die Abschnittsangaben beziehen sich auf die vorher kurz beschriebenen Reaktionswege.

\*\*  $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$  (90 Atom-%  $^{13}\text{C}$ ), bezogen über Fa. Sharp und Dohme Ltd., 8 München.

### 1.3 <sup>13</sup>C-Kaliumcyanid

In 10 Supremax-Rohre von 35 cm Länge, 20 bis 25 mm Durchmesser und einer Verengung zum späteren Abschmelzen wurden jeweils 1,2 g Ba<sup>13</sup>CO<sub>3</sub>, 0,6 g NH<sub>4</sub>Cl und 12 g unter absolutem Äther geschälte Kaliumstückchen gegeben. Nach kurzem Anheizen auf etwa 100°C und Vermengung des Inhalts durch Schütteln wurde unter Vakuum abgeschmolzen. In einem temperatur- und korrosionsbeständigen V2A-Stahlautoklaven wurden die Rohre auf 640°C angeheizt und eine h bei dieser Temperatur belassen.

Der Autoklav ist wegen der Bruchgefahr der Rohre während des Aufheizens zu empfehlen. Ein Verzicht auf die Glasrohre verminderte die Ausbeuten wegen schlechter Durchmischung und Nebenreaktionen beträchtlich.

Mit der gebotenen Vorsicht wurden die Rohre nach dem Erkalten geöffnet und in kleinere Stücke gebrochen. Das unverbrauchte Kalium wurde vorsichtig mit einem Gemisch aus 2-Propanol und Petroläther zerstört. Nach Zugabe von ca. 1 l Wasser und Abdestillieren der organischen Flüssigkeiten wurden vom Rückstand unter langsamer Zugabe von 100 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure etwa 500 ml in eine Vorlage mit wäßriger Kalilauge destilliert. Die Vorlage muß dabei alkalisch bleiben (Indikator). Ein bedarfsweise einschaltbarer Stickstoffstrom hatte sich wegen der Möglichkeit des Zurücksteigens der Kalilauge bewährt. Die Ausbeute wurde argentometrisch bestimmt. Sie schwankte von 65 bis 95%.

### 1.4 1-<sup>13</sup>C-Essigsäure

Eine Lösung von 0,5 mol Methylmagnesiumjodid, dargestellt aus 12 g Magnesium und 71 g Methyljodid in 750 ml abs. Äther wurde über ein Glaswollefilter unter Feuchtigkeitsausschluß in einen Mehrhalskolben mit Innenrührer (H) (vgl. Abb. 6) gebracht.

Der Kolben konnte an einer Vakuum-Linie wahlweise evakuiert (B), mit Reinsthelium begast (A) oder mit CO<sub>2</sub> aus einer CO<sub>2</sub>-Entwicklungsanlage (E, F) beschickt werden.

Der Innendruck ließ sich über ein Quecksilber-Überdruckventil (C) beobachten. Das Grignard-Reagens wurde im He-Gegenstrom mit 800 ml abs. Äther verdünnt, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mehrmals kurzfristig aufgetaut und evakuiert, um restliches Helium zu entfernen.

Die Lösung wurde nochmals eingefroren, auf 0,5 Torr evakuiert, das System von der Pumpe getrennt und auf -25°C gebracht. Der Innendruck, der sich aufbaut, ist gleich dem Ätherdampfdruck bei -25°C. Der Kolben wurde jetzt über Anschluß D mit dem <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> aus 60 g <sup>13</sup>C-Bariumcarbonat (30 Atom-% <sup>13</sup>C) beschickt. Zur <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>-Entwicklung wurden in das Bariumcarbonat langsam 500 ml konz. Schwefelsäure aus dem Tropftrichter (E) gegeben. Der Innendruck in der Apparatur soll immer unter 500 Torr bleiben.

Nach dem Ende der Reaktion stellte sich der ursprüngliche Ätherdampfdruck ein. Jetzt wurde mit Helium begast und noch bei -25°C mit 100 ml 4 n Schwefelsäure hydrolysiert. Gleich darauf wurden 130 g Silbersulfat zum Abfangen der anwesenden Jodidionen zugefügt, denn diese setzen sich nach kürzester Zeit in großem Umfang zu störendem Jod um. Der gesamte Inhalt wurde in einem Kutscher-Stuedel-Extraktor

2 Tage mit Diäthyläther extrahiert und der Äther abdestilliert. Die Ausbeute war 20 g. Sowohl zur Veresterung als auch zur Lithiumacetatdarstellung (vgl. 2.2.1 und 2.6.1) wurde dieses Rohprodukt direkt eingesetzt.

### 1.5 2-<sup>13</sup>C-Essigsäure

Unter Verwendung von <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>I (vgl. 1.2) wurde die 1-<sup>13</sup>C-Essigsäure analog zu Abschnitt 1.4 aber mit einem Überschuß von CO<sub>2</sub> aus einer Bombe dargestellt. Deshalb wurde eine vereinfachte Apparatur angewendet.

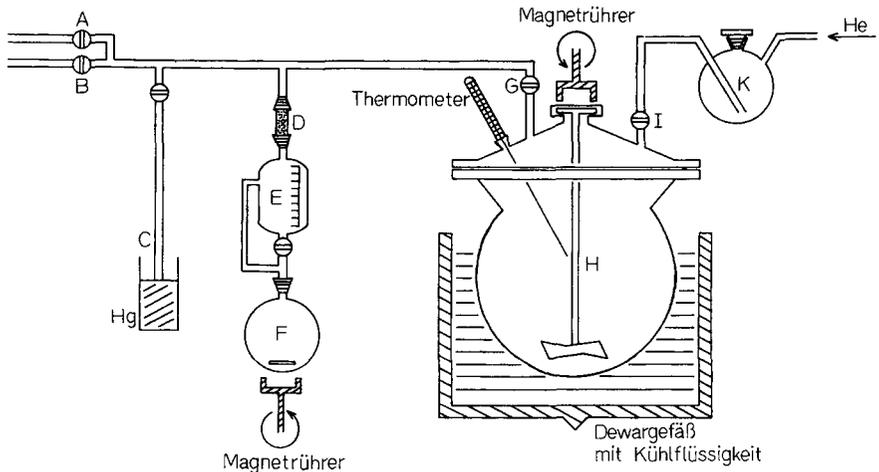


Abb. 6. Schema der Apparatur zur Darstellung von <sup>13</sup>C-Essigsäure.

### 2.1.1 1-<sup>13</sup>C-2-Phenylpropanol-2

In die Grignardreagenzlösung von 0,2 mol <sup>13</sup>C-Methyljodid (20 Atom-% <sup>13</sup>C) wurden unter Rühren 0,2 mol (24 g) Acetophenon, in 30 ml absolutem Äther gelöst, zugetropft. Unter Erwärmen schied sich ein weißer Feststoff ab. Nach beendeter Zugabe wurde auf dem Wasserbad noch weitere 2 h erhitzt, anschließend durch Zugabe von 20 g Eis hydrolysiert.

Nach mehrmaligem Ausschütteln wurden die vereinigten Ätherextrakte über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das 1-<sup>13</sup>C-Phenylpropanol-2 im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion hatte den Sdp.<sub>13</sub> von 89°C. Die Ausbeute war 24 g. Das noch mit Acetophenon verunreinigte Produkt wurde ungereinigt weiterverarbeitet, da die Trennung von dem Keton in der nächsten Stufe (vgl. 2.1.2) einfacher ist.

### 2.1.2 Gemisch aus 1-<sup>13</sup>C-2-Phenylpropen, 3-<sup>13</sup>C-2-Phenylpropen und 2-Phenylpropen<sup>12</sup>

Das 1-<sup>13</sup>C-Phenylpropanol-2 wurde mit 2,5 g wasserfreier Oxalsäure 2 h lang am Rückfluß bei 150 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen und der Zugabe von 100 ml Äther wurde die wäßrige Phase abgetrennt. Die Ätherphase wurde noch dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne destilliert. Der Sdp. der Hauptfraktion war 140 °C. Die Ausbeute von 16,7 g entsprach 71%, bezogen auf das <sup>13</sup>C-Methyljodid.

### 2.2.1 1-<sup>13</sup>C- bzw. 2-<sup>13</sup>C-Essigsäureäthylester

In einen 250 ml Dreihalskolben läßt man unter Rühren zu einer auf 140 °C erhitzten Mischung aus 5 ml Äthanol und 5 ml konz. Schwefelsäure durch einen Tropftrichter allmählich die Lösung von 20 g roher 1-<sup>13</sup>C- bzw. 2-<sup>13</sup>C-Essigsäure (vgl. 1.5 und 1.4) in 20 ml Äthanol in dem Maße zutropfen, wie der sich bildende Essigester durch einen Destillationsaufsatz laufend abdestilliert. Der erhaltene rohe Ester wurde durch Schütteln mit Sodalösung von mitgerissener Essigsäure und durch anschließende Behandlung mit 50-proz. Calciumchloridlösung von mitgerissenem Alkohol befreit, über Natriumsulfat und anschließend Calciumhydrid getrocknet und rektifiziert. Der anfängliche Dotierungsgrad in diesem Fall war 30% (vgl. 1.4). Der Sdp. der Hauptfraktion war 75 bis 79 °C, die Ausbeute von 12 g betrug 46% bezogen auf Ba<sup>13</sup>CO<sub>3</sub>.

### 2.2.2 1-<sup>13</sup>C-1-Methylcyclohexanol<sup>14,15</sup>

Aus 21 g Magnesium und 95 g Dibrompentan-1,5 wurde das Grignard-Reagenz in 500 ml abs. Äther dargestellt, das sich dabei vom Äther als ein Öl abschied. Anschließend wurden 12 g 1-<sup>13</sup>C-Essigsäureäthylester, in 150 ml abs. Äther gelöst, langsam in das heftig gerührte und im Eisbad gekühlte Grignard-Reagenz eingetropft. Die Mischung wurde nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. noch eine h am Rückfluß gekocht. Der Komplex zersetzte sich bei Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung. Die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Äther extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Der Sdp.<sub>24</sub> der Hauptfraktion war 65 °C, die Ausbeute betrug 12,7 g bzw. 80%.

### 2.2.3 1-<sup>13</sup>C-1-Methylcyclohexen<sup>10</sup>

Zu 12,7 g 1-<sup>13</sup>C-Methylcyclohexanol wurden 2 ml 85-proz. Phosphorsäure gegeben und die Mischung bei 140 °C Badtemperatur erhitzt. Ein Gemisch aus 1-<sup>13</sup>C-1-Methylcyclohexen und Wasser destillierte ab. Die wäßrige Phase wurde getrennt, das Produkt über Calciumhydrid getrocknet und destilliert. Bei einem Sdp. von 102 bis 110 °C erhielten wir 6,5 g bzw. 61% Ausbeute.

#### 2.2.4 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Toluol<sup>14,15,16</sup>

Die Dehydrierung des  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -1-Methylcyclohexens erfolgte mit dem Dehydrierungskatalysator Shell 105\* bei  $510^\circ\text{C}$ . Die verwendete Dehydrierungsapparatur ist im einzelnen bei Ruzicka<sup>16</sup> beschrieben. Der Katalysator wurde 5 h bei  $510^\circ\text{C}$  mit Reinstickstoff durchspült und das  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -1-Methylcyclohexen, nachdem der Stickstoffstrom unterbrochen war, bei  $140^\circ\text{C}$  Badtemperatur über den Katalysator destilliert. Unter kontinuierlicher Rückführung der Mischung in das Destillationsgefäß wurde der Vorgang bis zu 50-mal wiederholt. Nach etwa 10 h war die Dehydrierung beendet. Die Ausbeute an  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Toluol war 3,8 g bzw. 60%.

#### 2.2.5 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Benzoessäure<sup>10</sup>

Eine Mischung aus 3,8 g rohem  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Toluol und 16 g Kaliumpermanganat in 150 ml Wasser wurde 6 h am Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Mangandioxid abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und das Filtrat mit halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich Benzoessäure ab. Die Mischung wurde im Eisbad gekühlt und die Benzoessäure abgesaugt. Die Mutterlauge wurde noch mit Benzol extrahiert und aufgearbeitet. Die Ausbeute war 3,8 g bzw. 74%.

#### 2.2.6 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Benzoessäuremethylester<sup>17</sup>

Zu 3,8 g  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Benzoessäure, gelöst in 50 ml Methanol-Wasser-Gemisch (10:1), wurde bei Zimmertemperatur unter Rühren soviel ätherische Diazomethanlösung zugegeben, bis eine schwache Gelbfärbung bestehen blieb. Nach dem Abdestillieren des Äthers unter vermindertem Druck wurde der Rückstand über Calciumhydrid getrocknet und destilliert. Der  $\text{Sdp}_{15}$  war 83 bis  $85^\circ\text{C}$ , die Ausbeute 3,5 g bzw. 82%.

#### 2.2.7 $1\text{-}^{13}\text{C}$ -2-Phenylpropanol-2

In ein Grignard-Reagenz aus 4 g Magnesium und 9,3 g Methyljodid in 40 ml absolutem Äther tropfte man die Lösung von 3,5 g  $1\text{-}^{13}\text{C}$ -Benzoessäuremethylester in 40 ml abs. Äther. Die Mischung nahm eine gelbe Farbe an. Nach beendeter Zugabe des Esters wurde noch zwei h auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erhitzt, anschließend die Grignard-Verbindung durch langsames Zutropfen von Eiswasser zersetzt. Das Eiswasser wurde so lange zugegeben, wie der Äther noch siedete. Dann wurde die ätherische Lösung aus dem Kolben dekantiert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand ohne weitere Reinigung dehydratisiert.

---

\* Chemische Werke Hüls AG, Marl.

### 2.2.8 2-(1-<sup>13</sup>C-Phenyl)-propen

Die Dehydratisierung des rohen 1'-<sup>13</sup>C-2-Phenylpropanol-2 erfolgte wie unter 2.1.2 beschrieben. Die Ausbeute war 2 g bzw. 63%, bezogen auf 1'-<sup>13</sup>C-Benzoesäuremethylester.

### 2.3.1 1-<sup>13</sup>C-Chloressigsäure<sup>18</sup>

In die Mischung aus 29 g trockener 1-<sup>13</sup>C-Essigsäure (10 Atom-% <sup>13</sup>C) (vgl. 1.5) und 6 g Acetanhydrid wurde bei 110 °C Badtemperatur während 17 h Chlorgas eingeleitet. Durch Verdünnung mit dem Anhydrid beträgt der Dotierungsgrad nunmehr ca. 6,5 Atom-%. Die Kühlertemp. wurde bei -5 °C gehalten, um Acetylchlorid in das Reaktionsgemisch zurückzukondensieren. Nach dem Abkühlen kristallisierte Chloressigsäure aus. Die Ausbeute betrug 73%.

### 2.3.2 1-<sup>13</sup>C-Chloressigsäureäthylester<sup>17</sup>

Die kristallisierte rohe Chloressigsäure wurde mit 50 g Äthanol, 2,5 g Toluolsulfonsäure und 50 ml Chloroform versetzt und 12 h am Wasserabscheider erhitzt, bis sich kein Wasser mehr bildete. Nach Beendigung der Reaktion, Abkühlen, Waschen mit Wasser, wäßriger Bicarbonatlösung und nochmals mit Wasser wurde der Schleppler abdestilliert und der Chloressigsäureäthylester fraktioniert. Der Sdp. war 136 bis 144 °C, die Ausbeute 47,5 g bzw. 88%.

### 2.3.3 2-<sup>13</sup>C-Bernsteinsäure<sup>19</sup>

Zu einer am Rückfluß siedenden Lösung von 240 g Malonsäurediäthylester in einer Lösung von 35 g Natrium in 600 ml absolutem Äthanol wurden langsam 47,5 g 1-<sup>13</sup>C-Chloressigsäureäthylester, in 100 ml abs. Äthanol gelöst, während einer h zugegeben. Das Gemisch siedete eine weitere h am Rückfluß, danach wurde die Mischung mit 750 ml 4 n Natronlauge versetzt und weiterhin 12 h am Rückfluß gekocht. Der Alkohol wurde abdestilliert und die wäßrige Lösung in einem Extraktor langsam mit 300 ml 18 n Schwefelsäure angesäuert und 20 h lang mit Äther extrahiert. Der Äther wurde abrotiert und der Rückstand 2 h lang auf 150 bis 160 °C erhitzt. Das Erhitzen geschah gegen Ende unter Wasserstrahlvakuum. Die rohe Bernsteinsäure wurde in 300 ml heißem Wasser gelöst und mit Aktivkohle entfärbt. Nach dem Filtrieren wurde das Wasser zum großen Teil abrotiert und die Bernsteinsäure auskristallisiert. Die Ausbeute war 28 g bzw. 62%.

### 2.3.4 2-<sup>13</sup>C-Bernsteinsäurediäthylester<sup>20</sup>

28 g 2-<sup>13</sup>C-Bernsteinsäure, 330 ml mit trockenem HCl gesättigtes abs. Äthanol und 1,5 l Benzol wurden 24 h unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückfluß erhitzt. Das Reak-

tionswasser wurde mit Hilfe eines Wasserabscheiders entfernt. Nach dem Abdestillieren von Benzol, überschüssigem Äthanol und verbliebenem Wasser wurde fraktioniert. Der Sdp.<sub>14</sub> war 103°C, die Ausbeute betrug 36,5 g bzw. 94%.

### 2.3.5 2-<sup>13</sup>C-Butandiol-1,4<sup>20</sup>

Der Bernsteinsäurediäthylester, gelöst in 200 ml abs. Äther, wurde langsam in eine heftig gerührte Suspension aus 40 g Lithiumaluminiumhydrid in 2 l abs. Äther getropft. Die Mischung siedete 2 h unter Rühren am Rückfluß. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wurde danach durch tröpfenweise Zugabe von Wasser zerstört. Die Lösung klärte sich nach Zutropfen von 1,5 l 15-proz. Schwefelsäure. Das Diol wurde als Rohprodukt durch kontinuierliche Ätherextraktion innerhalb von 150 h gewonnen.

### 2.3.6 2-<sup>13</sup>C-Dijodbutan<sup>21</sup>

Zu einer auf Raumtemperatur gekühlten, unter Rühren hergestellten Mischung von 124 g 85-proz. Orthophosphorsäure und 29 g Diphosphorpentoxid wurden 160 g fein gemörsertes Kaliumjodid und das 2-<sup>13</sup>C-Butandiol-1,4 unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren zugesetzt. Die braungelbe Mischung wurde 5 h am Rückfluß erhitzt. Es schied sich ein braunes Öl unter der Säure ab. Nach dem Abkühlen wurden 60 ml Wasser und 100 ml Äther zugefügt. Die Ätherschicht wurde mit Natriumthiosulfat entfärbt und über Natriumsulfat getrocknet, dann destilliert. Der Sdp.<sub>14</sub> der Hauptfraktion war 120 bis 124°C, die Ausbeute betrug 46,6 g bzw. 67%, bezogen auf Bernsteinsäurediäthylester.

### 2.3.7 2-<sup>13</sup>C-Tetramethylen-bis-trimethylammoniumjodid-1,4<sup>20</sup>

Zu 46,6 g 2-<sup>13</sup>C-Dijodbutan-1,4 wurden 500 ml mit Trimethylamin gesättigtes Äthanol zugegeben und die Mischung unter Feuchtigkeitsausschluß 2 h am Rückfluß gekocht, wobei das Salz allmählich als weißes Pulver ausfiel. Nach Zugabe von 2 l trockenem Äther lagerte die Mischung 5 h bei 0°C. Das Salz wurde scharf abgesaugt, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt und das nicht umgesetzte 2-<sup>13</sup>C-Dijodbutan erneut mit Trimethylamin wie oben umgesetzt. Die vereinigten Rückstände wurden mit Äther gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute war 59,5 g bzw. 93%.

### 2.3.8 2-<sup>13</sup>C-Tetramethylen-bis-trimethylammoniumhydroxid-1,4<sup>20</sup>

Eine Mischung von 59,5 g 2-<sup>13</sup>C-Tetramethylen-bis-trimethylammoniumjodid-1,4, 450 ml Wasser und das gewaschene Silberoxid von 90 g Silbernitrat (dargestellt mit 450 ml 8-proz. Natronlauge) wurde 16 h heftig gerührt und anschließend filtriert. Die Lösung wurde direkt weiterverarbeitet.

### 2.3.9 2-<sup>13</sup>C-Butadien<sup>20</sup>

Das substituierte Ammoniumhydroxid zersetzte sich problemlos durch Sieden der wäßrigen Lösung in einem schwachen Stickstoffstrom. Das Wasser im Gasstrom wurde kondensiert und das Butadien zur Entfernung von Trimethylamin durch 3 n Schwefelsäure geleitet. Anschließend wurde das Gas in einem Calciumchloridtrocenturm getrocknet. Das 2-<sup>13</sup>C-Butadien kondensierte in einer Methanol/Trockeneis Kühlfalle. Beim Fortschreiten der Reaktion wurde die Temperatur des Heizbades langsam bis auf 250°C gesteigert. Die Ausbeute betrug 6,7 g bzw. 90% (gaschromatographische Reinheit: 98%).

### 2.4.1 1-<sup>13</sup>C-Bernsteinsäuredinitril und 1-<sup>13</sup>C-Bernsteinsäure<sup>10</sup>

Eine Mischung von 2 g K<sup>13</sup>CN, 17,3 g KCN, einer Spur KJ, 95 ml Äthanol und 55 g 1,2-Dibromäthan wurde 2,5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 2 l Wasser wurde die rotgefärbte Mischung dreimal mit 150 ml Äther extrahiert, um überschüssiges 1,2-Dibromäthan zu entfernen.

Die wäßrige Lösung, mit 600 ml 5 n Schwefelsäure angesäuert (Blausäuregeruch!), wurde eine h gelagert, um auch die ebenfalls entstandenen Isonitrile zu primären Aminen zu verseifen. Ohne Isolierung erfolgte die Weiterverseifung zur Bernsteinsäure. Die schwefelsaure Lösung wurde mit KOH neutralisiert. Weitere 150 g KOH wurden zugegeben und das Gemisch 20 h am Rückfluß gekocht. Nach erneutem Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die freigesetzte Bernsteinsäure durch 3-tägige kontinuierliche Ätherextraktion isoliert. Die Ausbeute war 13,6 g bzw. 81%.

### 2.4.2 1-<sup>13</sup>C-Butadien

Die Darstellung aus 1-<sup>13</sup>C-Bernsteinsäure (vgl. 2.4.1) erfolgte analog der unter 2.3.5 bis 2.3.9 angegebenen Reaktionsschritte für 2-<sup>13</sup>C-Butadien.

### 2.5.1 Acetoncyanhydrin-<sup>13</sup>CN<sup>22</sup>

In einem 100 ml Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Tropftrichter und Gasableitung wurden zu 5,5 g Aceton (0,095 mol), 10 ml H<sub>2</sub>O und 5,9 g KCN (0,095 mol) unter Rühren und Eiskühlung über einen Zeitraum von zwei h 20 ml 40-proz. Schwefelsäure (5,3 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 14,7 ml H<sub>2</sub>O) zugetropft. Hierbei darf die Innentemperatur nicht über 15°C steigen. Nach beendeter Zugabe und viermaliger Extraktion mit je 20 ml Äther wurden die organischen Phasen vereinigt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und in eine Mikro-Destillationsapparatur überführt. Nach Abdestillieren des Äthers bei Normaldruck wurde das Acetoncyanhydrin bei reduziertem Ölpumpenvakuum von etwa 10 Torr destilliert. Äther, Vorlauf und Kühlfalleninhalt enthielten H<sup>13</sup>CN und wurden mit wäßriger NaOH zur Rückgewinnung des unverbrauchten <sup>13</sup>CN<sup>-</sup> ausgeschüttelt. Die Hauptfraktion mit Sdp.<sub>23</sub> = 82°C enthielt 7 g bzw. 75% Ausbeute.

### 2.5.2 Methacrylnitril- $^{13}\text{C}\text{N}^{23}$

In einen 200 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer und einer kleinen Destille wurden zügig 20 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  und eine Spatelspitze Hydrochinon eingefüllt. Unter Eiskühlung wurden 7 g Acetocyanylhydrin zugefügt und etwa 5 min gerührt. Die Mischung wurde mit einem auf  $170^\circ\text{C}$  vorgeheizten Metallbad schnell erwärmt. Dabei beobachtet man zunächst die Destillation von Blausäure und Aceton, die anschließende Fraktion war hauptsächlich Methacrylnitril, und es trat eine kontinuierliche Siedepunktsänderung von  $75$  bis  $100^\circ\text{C}$  ein. Das Bad wurde auf  $250^\circ\text{C}$  hochgeheizt, um Reste von adsorbiertem Produkt aus der braunen, festen Masse herauszutreiben.

Das Produktgemisch wurde nochmals in einer Mikrodestille fraktioniert. Den Blausäure enthaltenden Vorlauf versetzt man zur Rückgewinnung von  $^{13}\text{CN}^-$  wieder mit wäßriger NaOH. Die Hauptfraktion enthielt 3,8 g Produkt, das nach gaschromatographischer Untersuchung aus etwa 90% Methacrylnitril und 10% Aceton besteht. Die Ausbeute an Methacrylnitril betrug 56%.

### 2.6.1 2- $^{13}\text{C}$ -Lithiumacetat

Eine gesättigte filtrierte Lösung von Lithiumhydroxid wurde hergestellt. Ihre Aktivität war durch Titration gegen Phenolphthalein bekannt. Sie wurde in 10-proz. molarem Überschuß der 2- $^{13}\text{C}$ -Essigsäure (Herstellung s. unter 1.4) zugesetzt (11 ml ges.  $\text{LiOH} \approx 3$  g Essigsäure). Die Flüssigkeit, in der sich bereits Niederschlag von Lithiumacetat befand, wurde in einer Porzellanschale auf dem Asbestnetz mit einem Brenner vorsichtig eingedampft und im Trockenschrank bei  $180^\circ\text{C}$  drei h nachgetrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

### 2.6.2 2- $^{13}\text{C}$ -Aceton bis 2- $^{13}\text{C}$ -Methacrylnitril $^{24}$

0,25 mol Lithiumacetat in einem Duranglasschiff, das sich in einem mit einer Heizwicklung versehenem Quarzrohr befand, wurden während einer h auf  $500^\circ\text{C}$  geheizt. Das entweichende Aceton wurde durch zwei Kühlfallen bei  $-78^\circ\text{C}$  im leichten Stickstoffstrom einkondensiert. Am Ende der Apparatur befand sich zum Abfangen des in geringem Maße entstehenden Kohlendioxids eine Waschflasche mit wäßriger Bariumhydroxidlösung. Die Ausbeute an Rohprodukt lag bei 60%. Es wurde durch Destillation in einer Mikrodestillationsapparatur gereinigt. Der Lithiumcarbonat-Rückstand wurde durch Ansäuern und Einleiten des  $^{13}\text{CO}_2$  in Bariumhydroxid wieder in  $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$  zurückverwandelt. Die Weiterverarbeitung von 2- $^{13}\text{C}$ -Aceton zu 2- $^{13}\text{C}$ -Methacrylnitril erfolgte in der unter 2.5.1 und 2.5.2 beschriebenen Weise.

Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen für großzügige Förderung sowie Frl. M. Weishaar für Mithilfe bei technischen Arbeiten.

- <sup>1</sup> V. D. Mochel, J. Macromol. Sci. (Rev. Macromol. Chem.) C **8** (2) (1972) 289
- <sup>2</sup> F. A. Bovey, Polymer Conformation and Configuration, Academic Press, New York 1969, p. 1–40
- <sup>3</sup> E. R. Santee jr., R. Chang, M. Morton, J. Polym. Sci. B **11** (1973) 449; B **11** (1973) 453
- <sup>4</sup> K.-F. Elgert, E. Seiler, G. Puschendorf, W. Ziemann, H.-J. Cantow, Makromol. Chem. **144** (1971) 73
- <sup>5</sup> T. C. Farrar, Pulse and Fourier Transform NMR, Academic Press Inc., New York 1971, p. 34ff.
- <sup>6</sup> K.-F. Elgert, R. Wicke, B. Stützel, W. Ritter, Polymer **16** (1975) 465
- <sup>7</sup> R. F. Nyström, H. W. Yanko, W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **70** (1948) 411
- <sup>8</sup> B. M. Tolbert, J. Amer. Chem. Soc. **69** (1947) 1529
- <sup>9</sup> F. L. J. Sixma, H. Hendriks, U. Hollstein, R. van Ling, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **73** (1954) 161
- <sup>10</sup> A. Murray III, D. L. Williams, Organic Syntheses with Isotopes, Interscience Publishers Inc., New York 1968, p. 34, 40, 102, 129
- <sup>11</sup> B. M. Tolbert, J. Biol. Chem. **173** (1948) 205
- <sup>12</sup> W. Ziemann, Diplomarbeit Freiburg, 1970
- <sup>13</sup> Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1962, Bd. 8, S. 526
- <sup>14</sup> M. Fields, M. A. Leaffer, S. Rothschild, J. Rohan, J. Amer. Chem. Soc. **74** (1952) 5498
- <sup>15</sup> M. Fields, M. A. Leaffer, S. Rothschild, Science **109** (1947) 35
- <sup>16</sup> L. Ruzicka, M. Stoll, Helv. Chim. Acta **7** (1924) 90
- <sup>17</sup> Organikum, 12. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974, S. 600
- <sup>18</sup> Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1962, Bd. 5/3, S. 624
- <sup>19</sup> E. C. Jorgensen, J. A. Bapham, M. Calvin, B. M. Folbert, J. Amer. Chem. Soc. **74** (1952) 2488
- <sup>20</sup> K. M. Mann, R. F. Nyström, J. Amer. Chem. Soc. **73** (1951) 5894
- <sup>21</sup> H. Stone, H. Shechter, Org. Syn. **30** (1950) 33
- <sup>22</sup> R. F. B. Cox, R. T. Stormont, Org. Syn. Coll. Vol. **2** (1943) 7
- <sup>23</sup> H. Henry, Chem. Zentralbl. II **1898**, 662
- <sup>24</sup> A. Roe, J. F. Finlay, J. Amer. Chem. Soc. **74** (1952) 2442
- <sup>25</sup> P. C. Lauterbur, J. Chem. Phys. **27** (1957) 217