

47. Zur Kenntnis des Benzols-d₆ und einer Phenyl-d₃-carbonsäure¹⁾²⁾

von H. Erlenmeyer, H. Lobeck, Hans Gärtner und A. Epprecht.

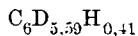
(15. II. 36.)

Wir hatten in einer vorangegangenen Mitteilung eine Synthese des Benzols-d₆ aus dem Calciumsalz der Mellitsäure und dem Calciumdeuteriooxyd angegeben³⁾. Ein nach diesem Verfahren gewonnenes Benzol — wobei uns eine aus Zuckerkohle hergestellte Mellitsäure als Ausgangsmaterial diente — haben wir nunmehr einer genauen Isotopenanalyse nach dem von uns entwickelten Verfahren⁴⁾ unterworfen. Die Verbindung hatte die gleichen physikalischen Konstanten, wie bereits angegeben. Neu gemessen wurden Dichte⁵⁾ und Refraktion.

	Benzol-d ₆	Benzol	Δ D-H
Sdp. ₇₆₀	+ 79,4°	+ 80,12°	- 0,72
Smp.	+ 6,8°	+ 5,5°	+ 1,3
d ₄ ²⁰	0,9465	0,8784	+ 0,0681
n _D ²⁰	1,4997	1,5014	- 0,0017

Zur Verbrennung kamen 0,0648 g Substanz, sie ergaben 0,0433065 g D₂O, woraus sich die Zahl der D-Atome in der Molekel zu $x = 5,59$ errechnet.

Die Isotopenformel des untersuchten Benzols ist demnach



Es wird erst durch weitere Untersuchungen zu ermitteln sein, ob der verbleibende Gehalt von 0,41 H-Atomen auf die Verunreinigungen der Mellitsäure⁶⁾ oder auf die mangelhafte Trocknung des Calciumsalzes dieser Säure zurückzuführen ist.

Wir haben sodann Versuche unternommen, um dieses Benzol-d₆ in Benzoesäure überzuführen. Nach den Angaben von *Gattermann*⁷⁾ konnten wir durch Einwirken von Harnstoffchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen eine Kondensation mit Benzol-d₆ zu Benzamid erzielen. Durch Um-

¹⁾ Wir schliessen uns im folgenden der von amerikanischen Autoren für die Verbindungen mit Wasserstoffisotopen aufgestellten Nomenklatur an; siehe *Industr. and Engin. Chemistry, News Edit.* **13**, 200 (1935); *C.* **1936**, I. 269.

²⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle dem *Aluminium-Fonds Neuhausen* unseren besten Dank sagen für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

³⁾ *Helv.* **18**, 1464 (1935).

⁴⁾ *Helv.* **19**, 129 (1936).

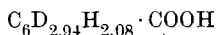
⁵⁾ *P. J. Bowman, W. S. Benedict, H. S. Taylor* geben als einzige Konstante für ein durch Austausch hergestelltes Benzol-d₆ $d_4^{25} = 0,9417$. *Am. Soc.* **57**, 960 (1935).

⁶⁾ Die von *F. Feist*, *B.* **68**, 1941 (1935) angegebene Synthese haben wir in neueren Versuchen gleichfalls benützt. ⁷⁾ *A.* **244**, 50 (1888); *B.* **32**, 1117 (1899).

setzen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wird das aluminiumchloridhaltige Reaktionsprodukt zerlegt und Benzamid isoliert. Benzamid gibt beim Verseifen in glatter Reaktion Benzoesäure. Die erhaltene Benzoesäure wurde aus Petroläther umkristallisiert und anschliessend im Vakuum sublimiert. Smp. 121,3° ($C_6H_5 \cdot COOH = 121,7^\circ$).

Zur Verbrennung kamen 0,10110 g Substanz; sie ergaben 0,023807 g D_2O , woraus sich die Zahl der D-Atome in der Molekel zu $x = 2,94$ berechnet.

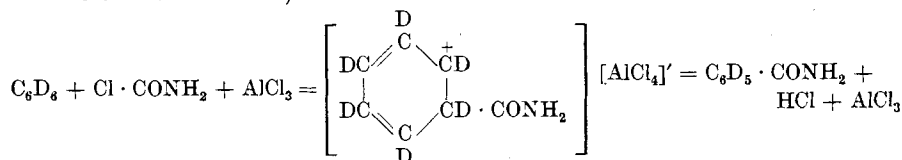
Die Isotopenformel der entstandenen Benzoesäure lautet demnach:



Die *Friedel-Crafts'sche* Reaktion ist also in diesem Falle von einem Austausch von D-Atomen im Phenylkern begleitet. Ausgetauscht haben ziemlich genau zwei Atome ($D_{0,93}H_{0,07}$)¹⁾.

Berechnete Formel $C_6D_{2,80}H_{2,2}COOH$

Erst durch die Analyse weiterer Substitutionsprodukte dieser Phenyl- d_3 -carbonsäure wird sich feststellen lassen, ob dieser Austausch in bestimmten Stellungen zur eintretenden Carboxylgruppe erfolgt ist, oder sich statistisch über den ganzen Kern verteilt. Der erstere Fall wäre verständlich, wenn man die *Friedel-Crafts'sche* Reaktion formuliert²⁾:



In diesem Fall wäre für die D-Atome in ortho-Stellung beim Zersetzen mit H_2O ein Austausch zu erwarten und zwar, da es sich um Gleichgewichte handelt, für beide, in ortho-Stellung befindlichen D-Atome.

Der andere Fall einer statistischen Verteilung könnte durch die Anwesenheit des Aluminiumchlorids bedingt sein, welches nach Versuchen von *A. Klit* und *A. Langseth*³⁾ imstande ist, einen Wasserstoffaustausch zwischen Benzol und Salzsäure zu bewirken. Die zur Umsetzung benutzte Wassermenge ist allerdings recht gross (Molverhältnis, Benzol:Wasser = 1:100), so dass die ausgetauschten zwei D-Atome keinem auf diesem Wege zu erreichenden Gleichgewicht entsprechen. Eine Vermeidung dieses Verlustes von D-Atomen wird sich durch die Verwendung von D_2O für die Zersetzung des Reaktionsproduktes erreichen lassen.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ Ein Wasserstoffatom hat hier die statistische Formel $D_{0,93}H_{0,07}$.

²⁾ Siehe *W. Hüchel* „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie“ Band I, S. 351, 1. Auflage, Leipzig 1931.

³⁾ *Nature* **135**, 956 (1935).