

77. Reaktionen mit Benzol-d₆¹⁾

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

(28. III. 36.)

Wir hatten in einer vorangegangenen Mitteilung²⁾ über Versuche berichtet, die zum Ziele hatten, aus Benzol-d₆ durch Reaktion mit Harnstoffchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Benzamid herzustellen, aus dem wir durch Verseifen alsdann eine Phenyl-d₅-carbonsäure zu gewinnen hofften.

Die erwähnten Versuche ergaben jedoch nur eine Phenyl-d₃-carbonsäure (C₆D_{2,94}H_{2,06}COOH). Wir vermuteten einen Austausch des Kondensationsproduktes — begünstigt durch die Anwesenheit von überschüssigem Aluminiumchlorid — mit dem zur Zersetzung benutzten Wasser und meinten, diesen Austausch durch Zersetzung mit Deuterio-oxyd vermeiden zu können.

Ein entsprechender Versuch zeigte jedoch, dass dies keineswegs der Fall ist.

Versuch: Der Ansatz bestand aus 0,7 g C₆D₆, 1,4 g Cl·CONH₂, 3 g AlCl₃, 5 cm³ CS₂. Nach beendigter Reaktion Zersetzung mit 3,4 cm³ D₂O (99,6%). Die nach dem Verseifen isolierte Benzoesäure wird sublimiert. Die Isotopenanalyse ergab aus 0,1055 g Subst. 0,026054 g D₂O, woraus sich berechnet $x = 3,089$. Dies entspricht der Formel C₆D_{3,09}H_{1,91}COOH.

Nach diesem Ergebnis ist man nunmehr zur Annahme gezwungen, dass während der Kondensation nach *Friedel-Crafts* ein Austausch stattfindet zwischen den D-Atomen des Benzols-d₆ und den leicht austauschenden H-Atomen des H₂N·CO·Cl.

In geringerem Umfange findet wohl auch noch der vermutete Austausch während der Zersetzung mit Wasser statt. Diese Annahme folgern wir aus einem Versuch, bei welchem, ausgehend von gewöhnlichem Benzol, die Kondensation nach *Friedel-Crafts* mit Phenylisocyanat³⁾ anstelle des Harnstoffchlorids ausgeführt wurde. Die hierbei entstandene Kondensationsmasse wurde nun anstatt mit H₂O mit 50-Mol proz. D₂O zersetzt und ergab ein Benzanilid und durch Zerlegung eine Benzoesäure von der Formel C₆D_{0,133}H_{4,867}COOH.

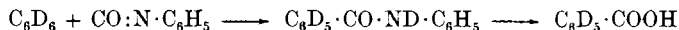
Die Verbrennung von 0,1149 g Subst. ergab 0,001257 g D₂O. Es berechnet sich $x = 0,133$.

¹⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle dem *Aluminium Fonds Neuhausen* unseren besten Dank sagen für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

²⁾ Helv. **19**, 336 (1936).

³⁾ Nach *R. Leuckart*, J. pr. [2] **41**, 306 (1890).

Man konnte nun annehmen, dass auf diesem Wege aus Benzol-d₆ eine Phenyl-d₅-carbonsäure zu erhalten sei.



Versuch: Der Ansatz bestand aus 1,5 g C₆D₆, 3 g CO:N·C₆H₅, 6 g AlCl₃ (frisch sublimiert), 5 cm³ CS₂. Nach beendeter Reaktion Zersetzung mit D₂O. Die aus dem Benzanilid durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und darauf folgendem Ansäuern gewonnene Benzoesäure wird sublimiert. Die Verbrennung von 0,1143 g Subst. ergab 0,0075375 g D₂O. Es berechnet sich x = 0,8099. Diesem Wert entspricht die Formel C₆D_{0,81}H_{4,19}COOH.

Der aus dem Ergebnis abzulesende fast vollständige Austausch erfolgt mit grosser Wahrscheinlichkeit vollständig bei der Schmelze mit Kaliumhydroxyd. Es zeigte sich nämlich, dass das primäre Reaktionsprodukt, das Benzanilid noch annähernd die der obigen Reaktionsgleichung (C₆D₅·CO·ND·C₆H₅), entsprechende Zahl von D-Atomen enthält. Ein reines Benzanilid wurde aus der Reaktionsmasse erhalten durch Umkrystallisieren aus Benzol und nachfolgender Sublimation.

Die Verbrennung von 0,0856 g Subst. ergab 0,022696 g D₂O, woraus sich die Zahl der D-Atome in der Molekel berechnet zu x = 5,3656.

Die Alkalischmelze kann, wie *Gerhardt* zeigte¹⁾, nicht durch eine Verseifung mit wässerigen Basen oder Säuren ersetzt werden.

Wir möchten noch erwähnen, dass wir das durch Kondensation mit Harnstoffchlorid aus Benzol-d₆ gewonnene Benzamid dem *Hofmann*'schen Abbau unterworfen und das entstandene Anilin als Acetanilid isoliert haben.

Die Isotopenanalyse ergab aus 0,1058 g Subst. 0,02433 g D₂O, woraus sich berechnet x = 3,178. Diesem Wert entspricht die Formel C₆D_{3,178} H_{1,822}·NH·CO·CH₃.

Smp. 114,3° gegen 113,6° für gewöhnliches Acetanilid. Es weist also der Phenylkern des Acetanilids die gleiche Besetzung durch die Wasserstoffisotopen auf, wie der Phenylkern der aus dem Benzamid durch Verseifen erhaltenen Benzoesäure, oder mit andern Worten, der *Hofmann*'sche Abbau wird von keinem Austausch der Wasserstoffatome begleitet.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ Ann. chim. [3] 15, 96 (1845).