

## 149. Zum basenkatalysierten H/D-Austausch des acetylenischen Wasserstoffatoms in aromatischen Alkynylverbindungen

von Jost Kramis<sup>1)</sup> und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université, Pérolles, CH-1705 Fribourg

(3. V. 77)

---

### On the Base-Catalysed H/D-Exchange of the Acetylenic Hydrogen Atom in Aromatic Alkynyl Compounds

#### Summary

H/D-exchange rates for a number of compounds of the general type **1** ( $X = p\text{-CH}_3\text{O}$ ,  $m\text{-CH}_3\text{O}$ ,  $p\text{-CF}_3$ ,  $m\text{-CF}_3$ ,  $p\text{-CH}_3$ ,  $p\text{-Cl}$ , H;  $Z = \text{O}$ , NH,  $\text{CH}_2$ ) were determined in *N*-methyl-pyrrolidine (NMP)/D<sub>2</sub>O mixtures at 25° (see Table 1).

It is shown that the  $\log k$  values of the H/D-exchange correlate nicely ( $r = 0.995$ ) with the chemical shift of the acetylenic proton in **1**. Thus, the H/D-exchange rate is given by  $\log k (\text{min}^{-1}) = 2.91 \cdot \delta (\text{ppm}) - 7.79$  for the NMP/D<sub>2</sub>O mixture at 25°.

---

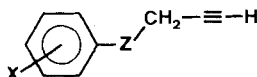
Spezifisch deuterierte Allylverbindungen haben für reaktionsmechanistische und reaktionskinetische Untersuchungen eine grosse Bedeutung. Geeignete Ausgangsstoffe für ihre Synthese stellen in 3-Stellung deuterierte 2-Propinylverbindungen dar, die sich leicht durch katalytische Hydrierung oder Deuterierung (vgl. [1-3]), durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und anschliessender Aufarbeitung mit H<sub>2</sub>O oder D<sub>2</sub>O (vgl. [3] [4]) oder auch durch Reduktion mit Trialkylstannan und Zerlegung des Trialkylvinylstannans mit *O*-Deuterioessigsäure [5] in spezifisch deuterierte Allylverbindungen überführen lassen. Die in 3-Stellung deuterierten Propinylverbindungen ihrerseits sind durch basenkatalysierten H/D-Austausch in Gegenwart von Deuteriumquellen wie D<sub>2</sub>O oder ROD<sup>2)</sup> bequem zugänglich. Austauschreaktionen in präparativem Maßstab wurden u. a. mit den Systemen NaOD/D<sub>2</sub>O [7], Ba (OD)<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>O [4], C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD [1], (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD [1], K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/D<sub>2</sub>O (Dioxan) [2] [3] [8] bzw. RMgBr/D<sub>2</sub>O [5] ausgeführt. Die aufgeführten Methoden sind nicht allgemein anwendbar und ergeben z. T. schlechte Ausbeuten. Auch der erreichte Deuterierungsgrad der Acetylenverbindungen befriedigt nicht in allen Fällen. Da aber bei Experimenten mit deuterierten Allylverbindungen das oder die Wasserstoffatome möglichst quantitativ ersetzt sein

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation, Université de Fribourg 1976.

<sup>2)</sup> *O*-Deuterierte Alkohole lassen sich einfach und ökonomisch durch stöchiometrische Deuterolyse von Tetraalkoxysilanen gewinnen [6].

sollten, ist ein Studium der Austauschgeschwindigkeit der schwach aciden 3-ständigen Wasserstoffatome<sup>3)</sup> in 2-Propinylverbindungen unter möglichst schonenden Bedingungen und mit einer allgemein anwendbaren, einfachen Methode sehr erwünscht.

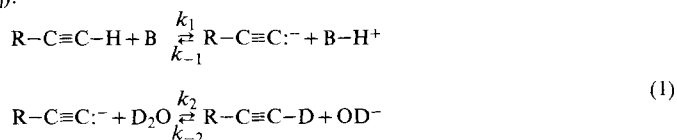
Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Kinetik der Deuterierung von monosubstituierten Acetylenen der allgemeinen Formel **1** (X=Substituent in *meta*- oder *para*-Stellung; Z=O, NH oder CH<sub>2</sub>) untersucht. Dabei wird das Augenmerk im besonderen auf die Einflüsse gerichtet, die X und Z auf das Reaktionszentrum ( $\equiv\text{C}-\text{H}$ ) ausüben, um eventuell einen leicht bestimmbareren Strukturparameter aufzufinden, der mit der Austauschgeschwindigkeit korrelierbar ist.


**1**

Zur kinetischen Untersuchung von Austauschreaktionen bei Acetylenen wurden bisher zwei Verfahren angewendet. Das eine besteht in der Bestimmung der Deuterierungsgeschwindigkeit von Acetylenen im Gemisch D<sub>2</sub>O/organisches Lösungsmittel in Gegenwart einer Base. Nach dieser Methode haben *Dessy et al.* [10] die Austauschgeschwindigkeit bei kernsubstituierten Phenylacetylenen in Triäthylamin/*N,N*-Dimethylformamid/D<sub>2</sub>O und *Schwenker et al.* [11] in Pyridin/Dimethylsulfoxid/D<sub>2</sub>O gemessen. *Thimokhina et al.* [12] untersuchten die Deuterierung einer Reihe von Äthynylphenyläthern und -sulfiden in *O*-Deuteriomethanol/Natriummethanolat. Auch über die pH-Abhängigkeit der Deuterierungsgeschwindigkeit von Acetylenen wurde berichtet (vgl. [13] [14]). Das zweite Verfahren besteht in der Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit von Tritium gegen Wasserstoff in [<sup>3</sup>H]-angereicherten Phenylacetylenen in wässrigen, gepufferten Lösungen (vgl. [15] [16]).

Für die Wahl der Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit waren folgende Kriterien massgebend: 1) Das verwendete Lösungsmittel sollte gleichzeitig als Base dienen, mit D<sub>2</sub>O mischbar sein, aber keine eigenen Protonen austauschen; 2) Die Acetylene sollten sich im Base/D<sub>2</sub>O-Gemisch gut lösen; 3) Die Basizität des Lösungsmittels sollte gross genug sein, um ein Arbeiten bei Raumtemperatur mit Halbwertszeiten von höchstens einigen Stunden zu ermöglichen; 4) Das Verhältnis D<sub>2</sub>O/Alkin sollte etwa 50:1 ( $\Delta$  D/H=100:1) betragen, damit die Austauschreaktion während mindestens zwei Halbwertszeiten nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung verläuft. Als Lösungsmittel/Base für den H/D-Austausch in den monoalkylierten Acetylderivaten **1** wählten wir Pyridin und *N*-Methylpyrrolidin (NMP)<sup>4)</sup>. Der H/D-Austausch in **1** wurde IR.-spektroskopisch verfolgt (vgl. exper. Teil sowie [10] [13]).

Die basenkatalisierte H/D-Austauschreaktion in monosubstituierten Acetylenen besteht aus zwei Teilschritten (vgl. auch [12] [15]):



<sup>3)</sup> Die  $\text{p}K_a$ -Werte von Acetylen und Phenylacetylen betragen in der MSAD- $\text{p}K_a$ -Skala (vgl. [9]) 25 bzw. 18,5.

<sup>4)</sup> (2-Propinyl)-4-nitrophenyläther (**1**; X=*p*-NO<sub>2</sub>, Z=O) war in Pyridin/D<sub>2</sub>O- bzw. NMP/D<sub>2</sub>O-Mischungen nicht löslich.

Die  $pK_a$ -Werte der Alkine liegen wie erwähnt bei 18 bis 25, d.h.  $d[\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}:^-]/dt$  darf 0 gesetzt werden (vgl. [17]). Daraus folgt,  $k_1$  ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Hinreaktion. Da die Gesamtbasenkonzentration<sup>5)</sup> während der Reaktion unverändert bleibt, gilt schliesslich das Geschwindigkeitsgesetz (2) der Pseudoordnung  $n$ :

$$\frac{d[\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{D}]}{dt} = k' [\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}]^n \quad (2)$$

mit  $k' = k_1[\text{B}]^m$ . Aus den voranstehend angeführten Austauschexperimenten (vgl. [10] [11] [13] [15] [16]) geht hervor, dass  $n = 1$  ist, d.h. die Reaktion ist pseudo-erster Ordnung.

Die Reaktion ist aber auch noch reversibel und deshalb vom D/H-Verhältnis abhängig. In diesem Zusammenhang interessiert die Frage: wie gross ist der relative Fehler  $\Delta v/v_r$  (vgl. Gleichung (6)) bei einem  $a$ -fachen molaren Überschuss der Deuteriumquelle ( $\text{D}_2\text{O}$ ) in Funktion der Umsetzung? Anders ausgedrückt, darf bis zu einer gewissen Umsetzung anstelle des Geschwindigkeitsgesetzes für die reversible Reaktion die einfachere Gleichung (2) verwendet werden?

Für die Austauschreaktion (1) kann vereinfachend geschrieben werden:



Ist die Reaktion bezüglich der einzelnen Reaktionspartner erster Ordnung, dann gilt:

$$v_r = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}][\text{B}] - k_-[\text{C}][\text{D}] \quad (4)$$

und bei Vernachlässigung der Rückreaktion:

$$v_i = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}][\text{B}]. \quad (5)$$

Der relative Fehler ist dann:

$$\frac{\Delta v}{v_r} = \frac{v_i - v_r}{v_r} = \frac{k_-[\text{C}][\text{D}]}{k[\text{A}][\text{B}] - k_-[\text{C}][\text{D}]} \quad (6)$$

oder bei Einführung der Umsetzungsvariablen  $x$  (mit  $0 \leq x \leq 1$ ):

$$\frac{\Delta v}{v_r} = \frac{x^2}{\beta(1-x)(a-x) - x^2}. \quad (7)$$

Hierbei ist  $\beta = k/k_-$ <sup>6)</sup> und  $a = [\text{B}]/[\text{A}]$ , d.h.  $a$  ist ein Mass für das Verhältnis von  $\text{D}_2\text{O}/\text{Alkin}$ . Nach Gleichung (7) ergibt sich damit für  $\beta > 1$  und  $a = 100$  bei 70% Umsetzung ( $x = 0,7$ ) ein relativer prozentualer Fehler  $< 1,7\%$  (ausführliche Werte: siehe *Tab. 3*, exper. Teil)<sup>7)</sup>.

**Ergebnisse.** - Bei den Austauschexperimenten mit den Verbindungen **1** in Pyridin/ $\text{D}_2\text{O}$ -Gemischen zeigte es sich, dass die  $k$ -Werte des H/D-Austausches schwer

- 5) Für die Überlegungen ist es nicht von Bedeutung, ob die organische Base oder  $\text{OD}^-$  die Austauschreaktion (1) einleitet.  
 6)  $\beta$  entspricht also dem Isotopieeffekt in der Austauschreaktion und ist  $> 1$  (vgl. hierzu [18]).  
 7) Dessy *et al.* [10] behandelten die Austauschreaktionen von Phenylacetylenen bei  $a = 10$  bis zu 35% Umsetzung als Reaktion pseudo-erster Ordnung. *Tabelle 3* (exper. Teil) zeigt, dass der relative prozentuale Fehler unter diesen Bedingungen weniger als 2,8% beträgt.

Tabelle 1. *H/D-Austauschgeschwindigkeit der Alkine 1 in N-Methylpyrrolidin (NMP)/D<sub>2</sub>O bei 25°*

Versuch	X	$\sigma^a)$	$\sigma^b)$	Z	$\delta(\equiv\text{C}-\text{H})^c)$ [ppm]	$k \cdot 10^3$ [min <sup>-1</sup> ]	$k_{\text{rel}}^d)$	$3 + \log k$	$\tau_{1/2}$ [min]
1	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	-0,27	-0,16	O	2,30	70,2	0,77	1,846	9,9
2	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> O	0,12	0,06	O	2,34	83,0	0,91	1,919	8,4
10						64,1	0,88	1,807	10,8
3	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	0,54	0,54 <sup>e)</sup>	O	2,420	214,8	2,35	2,332	3,2
11						171,9	2,37	2,235	4,0
4	<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	0,43	0,43 <sup>e)</sup>	O	2,417	174,8	1,91	2,243	4,0
12						133,6	1,84	2,126	5,2
5	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-0,17	-0,15	O	2,267	74,0	0,81	1,869	9,4
13						56,6	0,78	1,753	12,2
6	<i>p</i> -Cl	0,23	0,27	O	2,393	151,6	1,66	2,181	4,6
14						110,0	1,52	2,041	6,3
7						91,3	1,00	1,961	7,6
15	H	0	0	O	2,347	72,6	1,00	1,861	9,5
16						292,0		2,465	2,4
17						6,7		0,826	103
8	H				2,06	19,2	0,21	1,283	36
9	H				1,80	2,56	0,028	0,408	271

Versuche 1-9 und 16 mit ein- und derselben NMP-Charge bei 25° ausgeführt; 35 mmol NMP/75 mmol D<sub>2</sub>O und 1,5 mmol **1**.

Versuche 10-15 mit einer zweiten NMP-Charge bei 25° ausgeführt.

Versuch 16 und 17 bei 40° in 35 mmol NMP bzw. Pyridin/75 mmol D<sub>2</sub>O mit 1,5 mmol **1** (X=H; Z=O).

<sup>a)</sup>  $\sigma$ -Konstanten nach *Hammitt* (neuere Werte nach [19]).

<sup>b)</sup>  $\sigma^o$ -Konstanten nach *Taft* [20].

<sup>c)</sup> Chemische Verschiebung des Alkinprotons; siehe auch *Tab. 4* (exper. Teil)

<sup>d)</sup> Bezogen auf  $k=1,00$  für **1** mit X=H, Z=O.

<sup>e)</sup>  $\sigma^o$ -Wert unbekannt, darf aber für diesen Substituenten gleich  $\sigma$  gesetzt werden (vgl. [20]).

<sup>f)</sup>  $\sigma^n$ -Wert nach *van Bekkum et al.* [21].

reproduzierbar waren und u.a. beeinflusst wurden vom Material (Pyrexglas oder Teflon) des verwendeten Reaktionsgefäßes, der Vorbehandlung des Reaktionsgefäßes und vom verwendeten Pyridin (selbst bei sorgfältiger Reinigung). Die meisten Austauschexperimente wurden deshalb mit dem wesentlich basischeren *N*-Methylpyrrolidin (NMP) ausgeführt. Dabei wurden unter standardisierten Bedingungen 1,5 mmol der Verbindung **1** in einem Gemisch aus 35 mmol NMP und 75 mmol D<sub>2</sub>O umgesetzt. Das verwendete Pyrexreaktionsgefäß wurde vor jeder Messung durch Auskochen mit D<sub>2</sub>O/Pyridin konditioniert. Unter diesen Bedingungen wurde eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse bei Verwendung von NMP, das demselben Reinigungsprozess entstammte (vgl. exper. Teil), erreicht. Bei Verwendung von verschiedenen NMP-Chargen wurden zwar Unterschiede in den absoluten  $k$ -Werten, nicht aber in den relativen  $k$ -Werten (bezogen auf **1** mit X=H, Z=O) festgestellt. *Tabelle 1* fasst die erhaltenen Resultate zusammen. Man sieht, dass unter gleichen Bedingungen die Austauschgeschwindigkeit von **1** (X=H,

$Z=O$ ) in NMP/D<sub>2</sub>O ( $pK_B(\text{NMP}, 25^\circ)=3,68$ ) etwa 40mal grösser ist als in Pyridin/D<sub>2</sub>O ( $pK_B(\text{Pyridin}, 25^\circ)=8,75$ ) (vgl. Versuch 15 und 16)<sup>8)</sup>.

Tabelle 2 zeigt, dass sich die H/D-Austauschgeschwindigkeit der 2-Propinylaryläther **1** ( $Z=O$ ) nach der Bewertungsskala von Jaffé [22] ausgezeichnet mit den Hammettschen  $\sigma$ -Werten der Substituenten (bei Vernachlässigung des  $k$ -Wertes für die  $m$ -Methoxyverbindung **1** ( $X=m\text{-CH}_3\text{O}$ )) korrelieren lassen. Eine noch bessere Korrelation lässt sich jedoch erreichen, wenn man anstelle der  $\sigma$ -Werte (basierend auf der Dissoziation von entsprechend substituierten Benzoesäuren) die  $\sigma^\circ$ -Werte von Taft [20] verwendet, die aus den Dissoziationskonstanten entsprechend substituiertes Phenylessigsäuren abgeleitet sind. Dies ist verständlich, da bei den 2-Propinylaryläthern ebenso wie bei den Phenylessigsäuren keine direkte Konjugation zwischen dem Reaktionszentrum und den verschiedenen  $p$ -Substituenten möglich ist.

Tabelle 2. Korrelationen der H/D-Austauschgeschwindigkeit in **1** ( $Z=O$ ) mit  $\sigma$ - und  $\sigma^\circ$ -Werten

Versuche	$\rho$	$\Delta\rho$	r	s	Berechnungsgrundlage
1-7 <sup>a)</sup>	0,625	0,12	0,990	0,032	$\sigma$ -Werte
11-15	0,662	0,11	0,996	0,021	
1-7 <sup>a)</sup>	0,671	0,07	0,997	0,017	$\sigma^\circ$ -Werte
11-15	0,765	0,08	0,998	0,015	

Details siehe Tab. 1;  $\rho$  = Reaktionskonstante,  $\rho \pm \Delta\rho$  sind die Vertrauensgrenzen von  $\rho$  (mit Student's T-Funktion, 95% Wahrscheinlichkeit); r = Korrelationskoeffizient; s = Standardabweichung.

<sup>a)</sup> Versuch 2 nicht berücksichtigt.

Der gefundene  $\rho$ -Wert des H/D-Austausches bei den 2-Propinylaryläthern **1** ( $Z=O$ ) liegt in den Grenzen von 0,6 bis 0,75 und ist damit grösser als derjenige der Dissoziation von Phenylessigsäuren ( $\rho=0,49$  [20]), aber vergleichbar mit dem  $\rho$ -Wert von 0,77 der Detritierung von 2'-Tritio-phenylacetylenen [16].

Wie zu erwarten, wird die H/D-Austauschgeschwindigkeit durch die Wahl der Gruppe  $Z$  in **1** ( $Z=O, \text{NH}, \text{CH}_2$ ) bedeutend stärker beeinflusst als durch Substituenten im Phenylrest. Der Abfall der Austauschgeschwindigkeit in der Reihe  $Z=O, \text{NH}, \text{CH}_2$  lässt sich ausserordentlich gut mit den Paulingschen Elektronegativitätswerten  $\chi$  der Atome in  $Z$  korrelieren. Mit  $\chi(\text{O})=3,5$ ,  $\chi(\text{N})=3,0$  und  $\chi(\text{C})=2,5$  [23] (bezüglich einer Zusammenstellung neuerer Werte der Elektronegativität siehe [24]) erhält man einen Korrelationskoeffizienten  $r=0,997$ , wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass nur drei Messpunkte zur Verfügung stehen.

Nach Cook & Danyluk [25] besteht eine Korrelation zwischen der chemischen Verschiebung des acetylenischen Protons in Phenylacetylenen und den  $\sigma^\circ$ -Werten von Taft. Hierbei korrelieren  $p$ -Substituenten besser als  $m$ -Substituenten. Es lag also nahe, im vorliegenden Fall nach einer Korrelation zwischen der chemischen

<sup>8)</sup> Aus der Temperaturabhängigkeit der H/D-Austauschreaktion bei **1** ( $X=H, Z=O$ ; vgl. Versuch 7 und 16) lässt sich ein  $E_a$ -Wert von ca. 15 kcal/mol abschätzen. Dessy et al. [10] fanden für die H/D-Austauschreaktion bei Phenylacetylen einen  $E_a$ -Wert von 18,5 kcal/mol.

Verschiebung des acetylenischen Protons in **1** und der H/D-Austauschgeschwindigkeit zu suchen. Es stellte sich dabei heraus, dass nicht nur die  $\log k$ -Werte der 2-Propinyläther **1** ( $Z=O$ ) mit der chemischen Verschiebung korrelierbar sind, sondern sich die  $\log k$ -Werte des *N*-(2-Propinyl)anilins (**1**;  $X=H, Z=NH$ ) und des 4-Phenyl-1-butins (**1**;  $X=H, Z=CH_2$ ) ohne weiteres in die Korrelation ( $r=0,995$ ) mit einbeziehen lassen (vgl. *Figur 1*), wobei sich  $k$  mit einem Fehler von etwa  $\pm 10\%$  nach

$$\log k = 2,91 \cdot \delta + q \quad (8)$$

berechnen lässt. In Gleichung (8) bedeutet  $k$  die H/D-Austauschgeschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung in  $\text{min}^{-1}$ ,  $\delta$  die chemische Verschiebung des acetylenischen Protons in **1** in ppm und  $q$  eine Konstante, die für die Versuche 1 und 3-9 (vgl. *Tab. 1*)  $-7,79$  beträgt. Die erstaunlich gute Korrelation zwischen der chemischen  $^1\text{H}$ -Verschiebung, die im wesentlichen von der Elektronenverteilung im Grundzustand abhängt, und der Austauschgeschwindigkeit, die durch Ausgangs- und Übergangszustand bestimmt wird, lässt erkennen, dass letztere ebenfalls von elektronischen Faktoren dominiert wird. Damit ist in der chemischen Verschiebung des acetylenischen Protons in **1** ein leicht bestimmbarer Strukturpara-

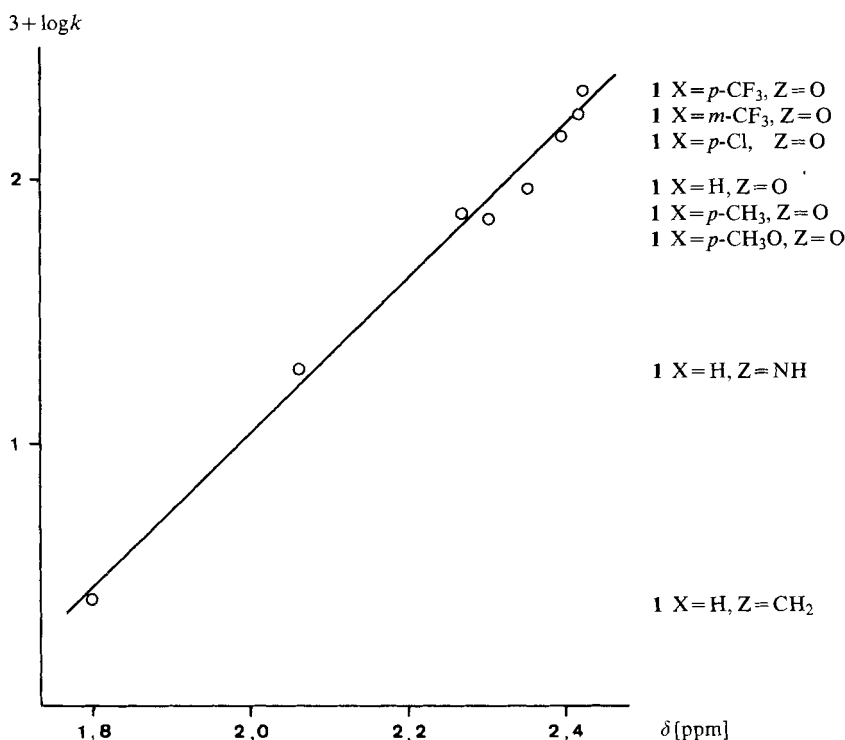


Fig. 1. H/D-Austauschgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der chemischen Verschiebung des acetylenischen Protons bei den Alkinen **1**

meter gegeben, aus dem sich die H/D-Austauschgeschwindigkeit der verschiedensten Acetylene in der definierten NMP/D<sub>2</sub>O-Mischung bei 25° für präparative Zwecke genügend genau vorausbestimmen lässt<sup>10)</sup>.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Bemerkungen.** - N-Methylpyrrolidin (NMP), *purum* (Fluka), wurde zur Reinigung unter trockenem Stickstoff mit Essigsäureanhydrid (2% bezogen auf NMP) versetzt, 1 Std. unter Rückfluss gekocht und destilliert. Das Destillat wurde mit Calciumhydrid erneut 1 Std. unter Stickstoff gekocht und anschliessend unter Abnahme eines grossen Vorlaufs destilliert.

**1. Kinetische Messungen.** - 1.1. *Allgemeines Vorgehen.* Ein 100 ml Zweihalskolben aus Pyrexglas mit Gummimembran und einem als Verbindungsstück zu einem Rührmotor dienenden Glasstopfen wurde vor jeder kinetischen Messung mit 2 ml Pyridin/D<sub>2</sub>O-Gemisch ausgekocht und im Trockenschrank getrocknet. Danach wurden 1,5 mmol der Propinylverbindung eingewogen und aus einem für mehrere Messungen vorbereiteten NMP/D<sub>2</sub>O-Gemisch 5 ml (entsprechend 35 mmol NMP + 75 mmol D<sub>2</sub>O) zugegeben. Der Kolben wurde in ein thermostatisiertes Wasserbad (Temperaturkonstanz  $\pm 0.1^\circ$ ) eingetaucht und während der ganzen Austauschreaktion in Rotation gehalten. Alle Acetylenverbindungen waren unter den angegebenen Bedingungen im NMP/D<sub>2</sub>O-Gemisch löslich.

In regelmässigen Zeitintervallen wurden durch die Membran mit einer Plastikspritze Proben von etwa 0,5 ml entnommen, die zur Unterbrechung der Reaktion mit 2 ml 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>11)</sup> versetzt wurden. Es wurde mit 5 ml Pentan extrahiert, die Pentanphase mit H<sub>2</sub>O gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Pentan im RV. abdestilliert. Mit einigen Tropfen Pentan wurde die deuterierte Acetylenverbindung in ein Destillationsrohr übergeführt, das Pentan abgezogen und der Rückstand unter Vakuum destilliert. Vom Destillat wurde eine ca. 0,01 M Lösung in Tetrachlorkohlenstoff hergestellt, die die Aufnahme eines IR.-Spektrums mit Bandenintensitäten für  $\bar{\nu}(\equiv\text{C}-\text{H})$  und  $\bar{\nu}(\equiv\text{C}-\text{D})$  zwischen 20 und 60% Transmission (vgl. hierzu [26]) erlaubte. Die beiden Banden dienten nach der Eichung zur Konzentrationsbestimmung an deuterierter und undeuterierter Acetylenverbindung. Das Resultat konnte anhand der bekannten Gesamtkonzentration überprüft werden. Für jede Kinetik wurden jeweils 3-6 Proben auf diese Weise analysiert und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Geschwindigkeitskonstante der Austauschreaktion berechnet.

1.2. *Quantitative infrarotspektroskopische Analyse.* Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Propinylverbindungen wurden jeweils drei Lösungen mit undeuterierter und drei mit deuterierter Verbindung hergestellt. Aus den bekannten Konzentrationen und den Bandenintensitäten bei 3315 cm<sup>-1</sup> ( $\bar{\nu}(\equiv\text{C}-\text{H})$ ) und 2610 cm<sup>-1</sup> ( $\bar{\nu}(\equiv\text{C}-\text{D})$ ) konnte, da für diese Banden das *Beer-Lambertsche* Gesetz gut gilt, das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\text{H}}/\epsilon_{\text{D}}$  berechnet werden (vgl. Tab. 4).

1.3 *Relativer prozentualer Fehler bei Vernachlässigung der Rückreaktion.* Nach Gleichung (7) (s. theoretischer Teil) ist der relative prozentuale Fehler (Tab. 3) bei Verwendung eines Geschwindigkeitsgesetzes pseudo-erster Ordnung kleiner: a) je schneller die Hinreaktion gegenüber der Rückreaktion, b) je grösser der Überschuss eines Ausgangsproduktes und c) je kleiner die Umsetzung ist.

<sup>10)</sup> Für den H/D-Austausch in Phenylacetylen ( $\delta = 2,875$  ppm) lässt sich z.B. für die NMP/D<sub>2</sub>O-Mischung eine Halbwertszeit von etwa 12 s erwarten.

<sup>11)</sup> Bei den Versuchen mit *N*-(2-Propinyl)anilin wurden anstelle der 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 ml 2M KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung verwendet.

Tabelle 3. Relativer prozentualer Fehler in Abhängigkeit von der Umsetzung bei  $\alpha$ -fachem molaren Überschuss eines Reaktanden

$\frac{\Delta v}{v_r} \cdot 100\%$	x							
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$\alpha = 10$	0,1	0,5	1,3	2,8	5,5	10,6	21,3	53,3
$\alpha = 100$	0,01	0,05	0,13	0,27	0,50	0,91	1,67	3,33

2. **Alkine 1.** Die Propinylaryläther (vgl. [27]) wurden nach einer allgemeinen Vorschrift [28] aus 0,05 mol des entsprechenden Phenols und 0,05 mol 2-Propinylbromid in *N,N*-Dimethylformamid/NaOH hergestellt und sorgfältig destilliert.

(2-Propinyl)-*m*- und *p*-(trifluormethyl)phenyläther (1; X=*m*- bzw. *p*-CF<sub>3</sub>, Z=O) wurden aus dem entsprechenden Trifluormethylphenol und 2-Propinylbromid in trockenem Aceton in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumcarbonat hergestellt (vgl. [29]).

*N*-(2-Propinyl)anilin (1; X=H, Z=NH) wurde nach [30] und 4-Phenyl-1-butin (1; X=H, Z=CH<sub>2</sub>) nach [31] bereitet. Die wichtigsten Daten der genannten Verbindungen sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4. Analytische Daten der Alkine 1

Verbindung 1		Sdp. (°C/Torr)	$\delta(\equiv\text{C}-\text{H})^a$	$\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{CH})^b$	$\tilde{\nu}(\equiv\text{C}-\text{H})$	$\tilde{\nu}(\equiv\text{C}-\text{D})$	$\epsilon_{\text{H}}/\epsilon_{\text{D}}^c$
X	Z						
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	O	108/2-3	2,30	2130	3315	2610	1,76
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> O	O	91/1-2	2,34	2125	3310	2605	2,05
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	O	55/3-4	2,420	2125	3315	2610	1,82
<i>m</i> -CF <sub>3</sub>	O	84/13	2,417	2125	3315	2610	1,97
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	O	75/0,3	2,267	2120	3310	2605	1,80
<i>p</i> -Cl	O	77/3	2,393	2125	3310	2610	1,74
H	O	85/16	2,347	2120	3310	2605	2,02
H	NH	115/13	2,06	2120	3315	2615	1,69
H	CH <sub>2</sub>	93/30	1,80	2125	3315	2610	1,11

<sup>a</sup>) Aufnahme der NMR.-Spektren in 5 mol-proz. Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff bei 60 MHz; interner Standard Tetramethylsilan = 0 ppm.

<sup>b</sup>) Aufnahme der IR.-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff in einer 5 mm Zelle in *ca.* 0,01M Lösung; Bandenintensität:  $\tilde{\nu}(\equiv\text{C}-\text{H})$  und  $\tilde{\nu}(\equiv\text{C}-\text{D})$  stark (Spektrometer: Acculab 4; Beckman).

<sup>c</sup>)  $\epsilon_{\text{H}}$ : Extinktionskoeffizient der Bande bei 3315 cm<sup>-1</sup>;  $\epsilon_{\text{D}}$ : Extinktionskoeffizient der Bande bei 2610 cm<sup>-1</sup>.

### 3. Präparative Deuterierungen. - 3.1. *N*-(2-Propinyl)anilin (1; X=H, Z=NH). Siehe [3].

3.2. *4*-Phenyl-1-butin (1; X=H, Z=CH<sub>2</sub>). 500 mg (3,8 mmol) 4-Phenyl-1-butin wurden in 18 g NMP und 20 g D<sub>2</sub>O während 36 Std. bei RT. in verschlossenem Gefäss stehengelassen. Danach wurde mit 20 ml 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, das Butin mit Pentan extrahiert, die organische Phase mit H<sub>2</sub>O gewaschen, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im RV. das Pentan abgezogen. Man erhielt 450 mg deuterierte Verbindung mit einem Deuterierungsgrad von *ca.* 97% (IR.).

Die Deuterierungsprozedur wurde ein zweites Mal durchgeführt, wobei noch 400 mg des Butins mit einem Deuterierungsgrad > 99% (IR.) isoliert wurden.



## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. F. C. Brown, R. C. Cookson & J. Hudec, *Tetrahedron* 24, 3955 (1968).  
[2] J. Borgulya, R. Madeja, P. Fahrni, H.-J. Hansen, H. Schmid & R. Barner, *Helv.* 56, 14 (1973).  
[3] S. Jolidon & H.-J. Hansen, *Helv.* 60, 978 (1977).  
[4] K. D. McMichael, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2943 (1967).  
[5] W. v. E. Doering, V. G. Toscano & G. H. Beasley, *Tetrahedron* 27, 5299 (1971).  
[6] D. J. Pasto & G. R. Meyer, *J. org. Chemistry* 33, 1257 (1968).  
[7] L. H. Reyerson & S. Yuster, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 1426 (1934).  
[8] H. Heimgartner, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 1113 (1972).  
[9] D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965, S. 19.  
[10] R. E. Dessy, Y. Okuzumi & A. Chen, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2899 (1962).  
[11] G. Schwenker & H.-J. Meyer, *Arch. Pharmaz.* 302, 91 (1969).  
[12] L. V. Thimokhina, A. S. Nakhmanovich & A. I. Borisova, *Ser. Chim. Nauk.* 1973, 109; *Chem. Abstr.* 79, 41591t (1973).  
[13] P. Ballinger & F. A. Long, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 3148 (1959).  
[14] H. B. Charman, D. R. Vinard & M. M. Kreevoy, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 347 (1962).  
[15] E. A. Halevi & F. A. Long, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2809 (1961).  
[16] C. Eaborn, G. A. Skinner & D. R. M. Walton, *J. chem. Soc. (B)* 1966, 922.  
[17] M. Bodenstein, *Z. phys. Chem.* 85, 329 (1913).  
[18] A. Streitwieser Jr., W. B. Hollyhead, T. Kruger & A. H. Pudjaatmaka, *Amer. chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr.* 13, A7 (1968); *Chem. Abstr.* 71, 123119u (1969).  
[19] D. H. McDaniel & H. C. Brown, *J. org. Chemistry* 23, 420 (1958).  
[20] R. W. Taft & I. C. Lewis, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2436 (1958); R. W. Taft, *J. phys. Chemistry* 64, 1805 (1960).  
[21] H. van Bekkum, P. E. Verkade & B. M. Wepster, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 78, 815 (1959).  
[22] H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* 53, 191 (1953).  
[23] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1962, 3. Aufl., S. 85.  
[24] G. Simons, M. E. Zandler & E. R. Talaty, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 7869 (1976).  
[25] C. D. Cook & S. S. Danyluk, *Tetrahedron* 19, 177 (1963).  
[26] H. Volkmann, *Handbuch der IR.-Spektroskopie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1972, S. 114.  
[27] I. Iwai & J. Ide, *Chem. Pharm. Bull.* 11, 1042 (1963); *Chem. Abstr.* 59, 13930b (1963).  
[28] N. Šarčević, J. Zsindely & H. Schmid, *Helv.* 56, 1457 (1973).  
[29] M. Harfenist & E. Thom, *J. org. Chemistry* 37, 841 (1972).  
[30] V. Wolf, *Liebigs Ann. Chem.* 576, 35 (1952).  
[31] J. Cymerman-Craig & M. Moyle, *J. chem. Soc.* 1963, 4402.