

Zum Mechanismus der Hydrierung bei Friedel-Crafts-Reaktionen α, β -ungesättigter Säuren mit Benzol

Kurt Begitt und Albert Heesing*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Ein eingegangen am 27. April 1978

Die Umsetzung von 3,3-Diphenylpropensäure (1) mit Benzol/AlCl₃ führt über das mesomeriestabilisierte Carbenium-Ion 8 zu einem Substanzgemisch, in dem neben dem Hydrierungs- und dem Benzoladditionsprodukt (2 bzw. 3) Artefakte der Aufarbeitung (4–7) enthalten sind. – Bei Einsatz deuterierter Ausgangsverbindungen tritt Äquilibrieren der Aryl- und (in geringem Umfang) der α -ständigen Wasserstoffe ein. – Bei der Hydrierung von 1 wird Wasserstoff des Benzols – nicht aber Wasserstoff aus der Seitenkette eines zweiten Moleküls 1 – als Hydrid-Ion in die β -Stellung von 1 eingebaut.

The Mechanism of Hydrogenation During Friedel-Crafts Reactions of α, β -Unsaturated Acids with Benzene

The intermediate in the reaction of 3,3-diphenylpropenoic acid (1) with benzene/AlCl₃ is the resonance-stabilized carbenium ion 8. It reacts to give a mixture containing the products of hydrogenation 2 and of addition of benzene 3. Several artefacts of the working up (4–7) are found. – In the reactions of deuterated compounds hydrogen scrambling both in the phenyl groups and – to a smaller extent – in the α -position occurs. – Hydrogen (hydrid ions) derived from benzene, not from the side chain of a second molecule 1, is transferred to the β -position of 1.

Bei Friedel-Crafts-Reaktionen α, β -ungesättigter Säuren mit Arenen steht durchweg die reversible Addition des Arens an die Doppelbindung im Vordergrund^{1, 2)}. In längerkettigen Verbindungen können vorher Alkylwanderungen sowie Verschiebungen der Doppelbindung eintreten^{3, 4, 5)}.

In einigen Fällen wird eine Hydrierung der Doppelbindung beobachtet⁶⁾, besonders, wenn die Aryladdition in β -Stellung durch größere Reste gehemmt ist. Die Befunde sind allerdings nicht eindeutig^{7, 2)}; der Donator ist unbekannt. Wir haben die Hydrierung am System 3,3-Diphenylpropensäure (1)/Benzol/AlCl₃ untersucht. – Erst nach Klärung vieler Details des komplexen Reaktionsgeschehens, der Bildung von Artefakten und des Äquilibrierens der Wasserstoffe und der Arylreste (Kap. 1) war eine Deutung möglich (Kap. 2).

1. Das System 3,3-Diphenylpropensäure (1)/Benzol/AlCl₃

1.1 Auswahl und Optimierung des Systems

In prinzipieller Übereinstimmung mit einigen Literaturdaten²⁾ und einer Deutung von Dippy⁸⁾, im Widerspruch zu anderen⁷⁾ stellten wir fest, daß unter AlCl₃-Katalyse (und in Gegenwart von Spuren HCl durch Luftfeuchtigkeit^{9, 10)}) nur bei der Umsetzung

von Benzol mit **1** und mit 3-Phenyl-2-butensäure in nennenswertem Umfang ein Hydrierungsprodukt entsteht (Tab. 2), allerdings in deutlich geringerem Umfang, als die Literatur angibt²⁾. Andere, weniger substituierte Acrylsäuren zeigen diese Reaktion nicht. Da **1** eine deutlich bessere Ausbeute gibt, wurde nur dieses weiter untersucht.

Neben der 3,3-Diphenylpropionsäure (**2**) entsteht eine Vielzahl anderer Produkte; ein Teil der Ausgangsverbindung **1** wird zurückgewonnen.

Die Ausbeuten hängen stark von den Reaktionsbedingungen ab (Tab. 1). Weitere Produkte, insbesondere Stellungsisomere bezüglich der Phenylgruppen, entstanden nicht: die gaschromatographische Untersuchung (bei den Säuren nach Methylierung mit Diazomethan) hätte diese erfassen müssen, wie die Untersuchung an authentischen Verbindungen zeigte.

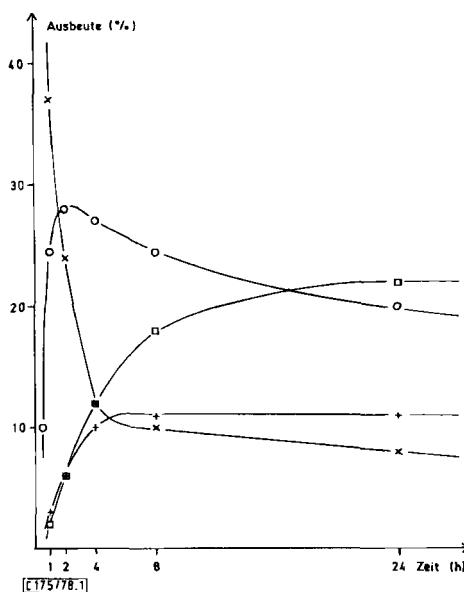
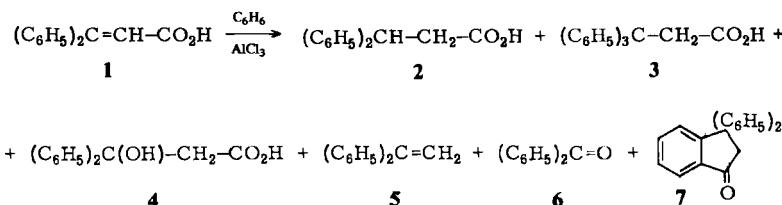


Abb.: Zeitlicher Ablauf der Produktbildung bei der Friedel-Crafts-Reaktion zwischen **1** und Benzol (Experimenteller Teil, Kap. 2.1.2). Produkte: **1**: x; **2**: +; **3**: □; **4**: ○

Für die folgenden Untersuchungen wurden möglichst milde Bedingungen hinsichtlich Reaktionstemperatur und -zeit gewählt, bei denen zwar eine noch ausreichende Ausbeute an **2** erzielt wurde, aber ein Äquilibrieren der H-Atome (Kap. 1.4) noch nicht zu stark sein sollte.

Tab. 1. Produkte der Friedel-Crafts-Reaktion von 1 mit Benzol
(Die Säuren wurden als ihre Methylester gaschromatographisch erfaßt.)

Bedingungen/ Reaktionsprodukte	Nummer des Versuches						
	1	2 ^{a)}	3	4	5	6	7
Katalysator (Menge ^{b)}	AlCl ₃ (2)	AlCl ₃ (2)	AlCl ₃ (2)	AlCl ₃ (2)	AlCl ₃ (2)	AlBr ₃ (2)	FeCl ₃ (2)
Co-Katalysator (Menge ^{c)}	—	—	—	H ₂ O(0.10)	H ₂ O(0.25)	—	TiCl ₄ (2)
Temperatur (°C)	5	5	50	5	5	5	—
Dauer (h)	4	4	5	4	4	4	50
1	13	39	14	11	31	11	4
2	10	9	15	9	8	12	82
3	12	—	14	18	11	7	—
4	27	25	2	25	16	34	—
5	5	6	3	1	1	6	2
6	4	—	1	4	2	1	—
7	—	—	25	—	—	3	—
						—	—

^{a)} Bei der Aufarbeitung wurde die Salzsäure durch konz. Ammoniak ersetzt. — ^{b)} mol pro mol 1. — ^{c)} mol pro mol AlCl₃.

Tab. 2. Produkte der Friedel-Crafts-Reaktionen ungesättigter Säuren mit Benzol

Ausgangsverbindung	Temp. (°C)	Zeit (h)	Produkte (als Methylester bestimmt)	Ausb. (%)
3-Phenyl-2-butensäure ⁷⁾	5	72	3-Phenylbuttersäure ¹⁹⁾ 3,3-Diphenylbuttersäure ⁷⁾	3 42
3-Methyl-2-butensäure ⁷⁾	5	72	Ausgangsverbindung 3-Methyl-3-phenylbuttersäure ⁴⁰⁾	18 68
Acrylsäure	20	72	Ausgangsverbindung 3-Phenylproionsäure	7 50
2-Butensäure	5	72	3-Phenylbuttersäure	68
Zimtsäure	20	72	3,3-Diphenylpropionsäure	68
2,3-Diphenylpropensäure	20	4	2,3,3-Triphenylpropionsäure	25

Schwächere Katalysatoren (FeCl_3 , TiCl_4 , ZnCl_2 , H_2SO_4) bewirkten keine Hydrierung mehr; Nitromethan und Nitrobenzol, die als Lösungsmittel mit AlCl_3 Komplexe geben¹¹⁾, verhinderten sie ebenfalls. Wasser, als Co-Katalysator¹²⁾ in geringer Menge zugesetzt, erwies sich als wenig wirksam, in größerer als desaktivierend. Für Versuche mit deuterierten Verbindungen (Kap. 2) ist es ohnehin nicht einsetzbar, da es den Wasserstoffaustausch (Kap. 1.4) noch verstärken würde.

Das Mengenverhältnis der Produkte ist stark zeitabhängig; zuerst bildet sich schnell die Hydroxysäure 4, deren Ausbeute nach einer Stunde ein Maximum erreicht hat.

1.2 Verhalten der Produkte unter den Reaktionsbedingungen: Reversibilität der Einzelschritte

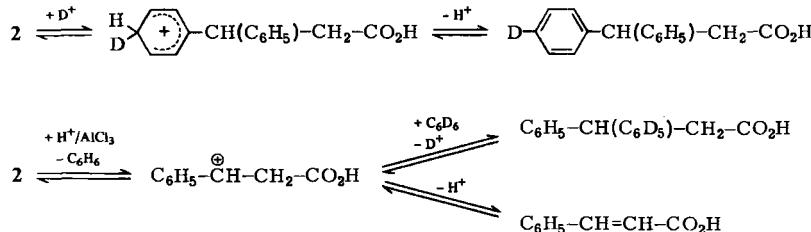
Setzt man als Ausgangsprodukt das Benzol- oder das Wasseradditionsprodukt (3 bzw. 4) ein, so entstand nahezu dasselbe Substanzgemisch wie bei der Verwendung von 1: die einzelnen Schritte sind (mit Ausnahme der Hydrierung) in Gegenwart von AlCl_3 reversibel (Tab. 3).

Tab. 3. Produkte von Friedel-Crafts-Reaktionen ungesättigter Säuren mit Benzol (Ausb. in %, bezogen auf die Ausgangsverbindung)

Ausgangs- verbindung	Produkte						7
	1	2	3	4	5	6	
2	—	76	—	—	—	—	—
3	22	10	10	33	4	—	1
4	26	13	19	9	6	6	—

Das Hydrierungsprodukt **2** erwies sich dagegen als scheinbar stabil: es wurde kein anderer Stoff gefunden (Tab. 3). Die Umsetzung in $[D_6]Benzol$ führte jedoch zu einem sehr weitgehenden Deuteriumeinbau in die Phenylreste (ca. 95%), zu einem deutlich geringeren (15%) in die α -Stellung (Tab. 4). Dies ist im wesentlichen auf den gut untersuchten, durch $AlCl_3$ katalysierten Austausch einzelner Wasserstoffe der Phenylreste¹³⁾ zurückzuführen.

Daneben tritt ein Austausch der Phenylreste mit dem Benzol ein, ebenfalls durch AlCl_3/HCl katalysiert^{1, 2)}.

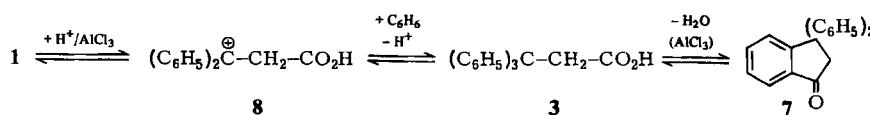


Das Gleichgewicht liegt weit auf der linken Seite, denn die Rückreaktion, die Benzol-addition an Zimtsäure, läuft fast quantitativ ab (Tab. 2). Daher ist es verständlich, daß bei der Reaktion von **2** (wie bei der von **1**) keine Zimtsäure gefunden wird.

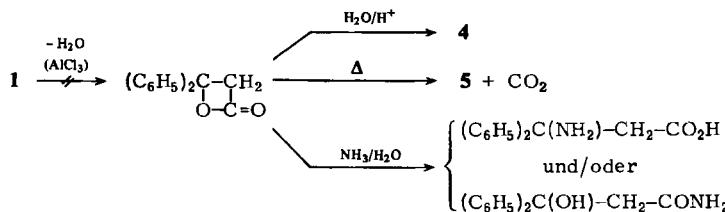
1.3 Zur Bildung der Additions- und Fragmentierungsprodukte

Benzophenon (6) ist ein Artefakt der Analysentechnik: seine Vorstufe, der Methylester der β -Hydroxysäure 4, zerfällt bei der hohen Temperatur der gaschromatographischen Untersuchung (Injektorblock 300 °C) teilweise in 6 und Methylacetat. Entsprechend wird es nicht bei der Untersuchung der Neutralprodukte der Umsetzung, sondern bei der „sauren“ Fraktion gefunden.

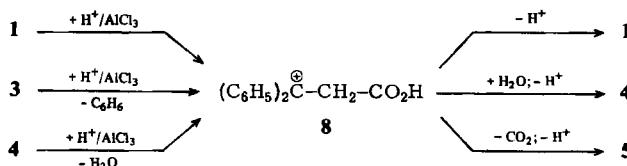
Als Produkt der regioselektiven Addition von Benzol in β -Stellung entsteht über das Carbenium-Ion 8 das Triphenylderivat 3, das unter härteren Bedingungen durch intramolekulare Acylierung zum Indanon 7 cyclisiert wird.



Das Produkt der Wasseraddition (4) sowie Diphenylethen (5) entstehen erst bei der Aufarbeitung, dem Eingießen des Reaktionsproduktes in Salzsäure/Eis. Wird statt dessen NH_3/Eis genommen, so fehlt 4 (nicht aber 5). Ausgeschlossen werden konnte eine Wasseraddition an 1 in der wässrigen Salzsäure: 1 ist darin stabil.



Eine Bildung von 4 und 5 über ein β -Lacton (vgl. Lit.¹⁴⁾) erschien zunächst plausibel, da dies leicht zur β -Hydroxysäure hydrolysiert oder – in polarem Medium – decarboxyliert wird¹⁵⁾. Bei der Aufarbeitung mit Ammoniak hätte man unter Spaltung der O-Alkyl- oder der O-Acylbindung die Bildung einer β -Aminosäure oder eines β -Hydroxyamids erwartet¹⁶⁾, die sich aber nicht nachweisen ließen. Vielmehr ist das intermediär auftretende, stark mesomeriestabilisierte Carbenium-Ion 8 das entscheidende Intermediäre, das schon bald nach Beginn der Reaktion in höherer Konzentration vorliegt. Je nach Ausgangsverbindung kann es entweder durch Protonierung von 1, durch Protonierung und Benzolabspaltung aus 3 oder durch Protonierung und Wasserabspaltung aus 4 entstehen.



Bei der Aufarbeitung verliert 8 entweder ein Proton unter Rückbildung der Ausgangsverbindung 1 oder es addiert in β -Stellung Wasser zur Hydroxysäure 4. In geringem

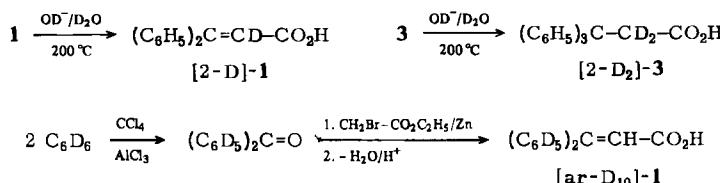
Umfang kann es zu **5** decarboxyliert werden. Bei der Aufarbeitung mittels Ammoniak entfällt die Wasseraddition: die Deprotonierung (zu **1**) ist bevorzugt.

Es konnte ausgeschlossen werden, daß bei der Aufarbeitung zuerst **4** gebildet, dann z. T. (unter Säurekatalyse¹⁷⁾) decarboxyliert wird: einerseits entsteht **5** (nicht aber **4**) auch beim Aufarbeiten mit Ammoniak, andererseits erwies sich **4** bei der hier angewandten Säurekonzentration noch als stabil.

1.4 Wasserstoffäquilibrieren als Störreaktion

Zur Aufklärung der Hydrierung sollten die Reaktionen gezielt deuterierter Säuren (**1** und **3**) mit Benzol sowie zwischen **1** und $[D_6]Benzol$ untersucht werden.

Die Substanzen wurden in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt.



Wir fanden, daß auch unter den hier angewandten milden Bedingungen bei der Friedel-Crafts-Reaktion von **1** mit $[D_6]Benzol$ wie bei der von $[ar-D_{10}]\text{-}\mathbf{1}$ mit Benzol die aromatischen Wasserstoffe von Benzol und Phenylresten untereinander schnell austauschen – wie wir schon bei der Reaktion von **2** mit $[D_6]Benzol$ festgestellt hatten (Kap. 1.2).

Auch das α -H-Atom in **1**, **2**, **3** und **4** tauscht aus, aber deutlich langsamer (Tab. 4).

Tab. 4. Deuteriumgehalt der Produkte von Friedel-Crafts-Umsetzungen deuterierter Ausgangsverbindungen

Produkte/Gruppen	$[D_6]Benzol$ + 1	$[D_6]Benzol$ + 2	Reaktion		
			Benzol + [2-D] 1	Benzol + $[ar-D_{10}]$ -1	Benzol + $[2,2-D_2]$ -3
1	Phenyl	5.5	–	0	4.0
	CH ₂	0.6	–	0.7	0.1
2	Phenyl	–	9.7	0	1.5
	CH ₂	–	0.3	0.9 ^{a)}	0
3	Phenyl	13.5	–	0	0
	CH ₂	1.0	–	0.9 ^{b)}	0
4	Phenyl	5.0	–	0	6.0
	CH ₂	1.2	–	0.9	0
5	Phenyl	6.4	–	0	6.5
	CH ₂	1.3	–	0.9	0.4
6	Phenyl	5.3	–	–	–

^{a, b)} Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung: zu ^{a)}: 17% d₀, 83% d₁, < 2% d₂; zu ^{b)}: 14% d₀, 86% d₁, < 2% d₂.

Der β -Wasserstoff (in **2**) wird dagegen nicht angegriffen.

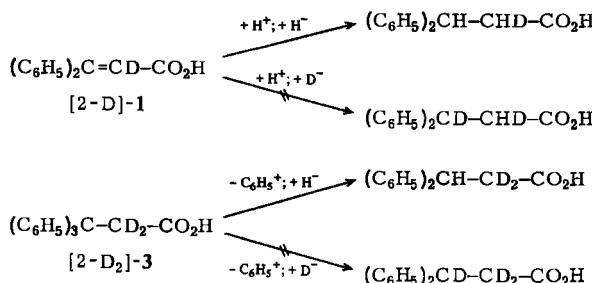
Die Entstehung von **4**, **5** und **6** aus einer gemeinsamen Vorstufe, dem Carbenium-Ion **8**, ist gut bei der Umsetzung von $[D_6]Benzol$ mit **1** zu erkennen: der Deuteriumgehalt der

Phenylreste der drei Verbindungen stimmt innerhalb der Fehlergrenze überein. **4** und **5** zeigen zudem den (erwarteten) gleichen Deuterierungsgrad der Methylengruppen.

2. Benzol als Wasserstoffdonator bei der Hydrierung von **1**

In Analogie zur Friedel-Crafts-Reaktion von Allylalkohol mit Benzol, bei welcher der zur Bildung von Propylbenzol benötigte Wasserstoff der α/β -Stellung eines anderen Moleküls Allylalkohol entstammt¹⁸⁾, gingen wir zunächst davon aus, daß Wasserstoff aus der α -Stellung der Ausgangsverbindung (z. B. nach Benzoladdition zu **3**) als Hydrid-Ion in die β -Stellung eines zweiten Moleküls übertragen würde.

Bei der Umsetzung von Benzol mit $[2\text{-D}]\text{-1}$ sowie mit $[2\text{-D}_2]\text{-3}$ wurden aber nur Hydrierungsprodukte erhalten, die durch Einbau von Wasserstoff, nicht von Deuterium in die β -Stellung entstanden waren¹⁹⁾.



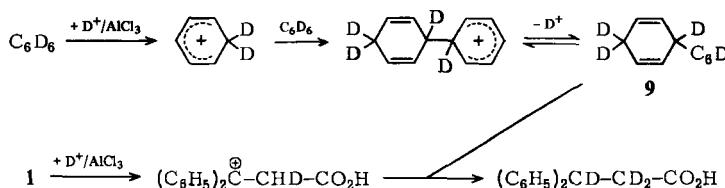
Wasserstoff aus der Seitenkette eines zweiten Moleküls wurde also nicht übertragen.

Damit verblieb als Donator nur das Benzol. Es ist bekannt, daß dieses (bzw. ein Folgeprodukt, s. u.) unter dem Einfluß von AlCl_3 Wasserstoff als Hydrid-Ion – vielleicht auch radikalisch²⁰⁾ – abspalten kann, der auf einen Akzeptor übertragen wird²¹⁾. Als dehydrierte Produkte können besonders in der Naphthalin-Reihe Oligoaryle sowie höherkondensierte Aromaten entstehen (Scholl-Reaktion²¹⁾); in der Benzolreihe lassen sich aber oft keine definierten Produkte nachweisen (z. B. Lit.²²⁾).

Auch bei der Reaktion von **1** mit Benzol konnten wir keine Dehydrierungsprodukte feststellen.

Daher wurde versucht, aus $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ und **1** das Hydrierungsprodukt **2** darzustellen und dessen Indizierung zu bestimmen. Dies gelang nicht, da die Ausbeute sehr niedrig lag: unter vergleichbaren Bedingungen betrug sie weniger als 1% (ca. 10% relativ zum Umsatz mit Benzol), während alle anderen Stoffe in unveränderter Menge entstanden. Selbst unter verschärften Bedingungen stieg sie nur auf 1–2%. Eine präparativ-gas-chromatographische Abtrennung (von der sehr ähnlichen Ausgangsverbindung) mit nachfolgender $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Bestimmung der Deuterierung war deshalb nicht möglich²³⁾.

Der hohe Isotopeneffekt bei der Bildung des Hydrierungsproduktes **2** zeigt, daß das Benzol der Wasserstoffdonator ist: nur dann ist die Ablösung eines Wasserstoffs aus einem Folgeprodukt des Benzols (wie dem Cyclohexadien-Derivat **9**²¹⁾) und seine Übertragung auf **8** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hydrierung.



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Verfahren

Analytische Gaschromatogramme: Gerät Perkin-Elmer F 20H, 2-m-Stahlsäule (2.5% Silicongummi SE 54 auf Chromosorb G). Die Säulentemperatur wird von 170 auf 270°C mit 5°C/min linear erhöht. Die quantitative Auswertung erfolgt mittels eines inneren Standards (Methyl-2,3,3-triphenylpropenat). Präparativ-gaschromatographische Trennungen erfolgen mit dem Gerät Perkin-Elmer F 21 an 5 in Reihe geschalteten Säulen (0.9 m je Säule, Innendurchmesser 8 mm; 5% Silicongummi SE 52 auf Chromosorb P). Die Säulentemperatur wird von 230 auf 280°C exponentiell erhöht. Trägergasstrom: 300 ml N₂/min.

¹H-NMR-Spektren: Gerät Varian H 100; in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard. Als innerer Standard zur Bestimmung des Deuteriumgehalts dient bei den Methylestern der Säuren das Signal der Estergruppe, bei den Neutralstoffen Iodoform. Die Standardabweichung liegt bei 2% rel., bei Multipletts geringer Intensität bei bis zu 10% rel.

Massenspektrometrische Deuterium-Bestimmung: a) mit dem Gerät SM 1 der Firma Varian-MAT: die Auswertung erfolgte nach Lit.²⁵⁾; b) mit dem GC/MS-System Varian-MAT 111: die Trennbedingungen entsprechen denen der analytischen Gaschromatographie. Die Trennung der Isotopomeren²⁶⁾ erweist sich bei diesen Stoffen als geringfügig. Sie wird durch mehrfache Messung von Massenspektren für jeden Peak und anschließende Mittelung eliminiert. (M - 1)-Peaks werden nicht beobachtet. Der Meßfehler für den Deuteriumgehalt beträgt – bei weitgehender Deuterierung und bezogen auf das betreffende H-Atom – ca. 2–3%. Die Werte stimmen mit denen überein, die aus ¹H-NMR-Spektren ermittelt wurden.

2. Friedel-Crafts-Reaktionen mit ungesättigten Säuren

2.1 Umsetzung mit 3,3-Diphenylpropensäure (1)

2.1.1 Standardvorschrift: Bei 5°C versetzt man 50 ml absol. Benzol (thiophenfrei, Merck) unter starkem Rühren mit 2.7 g (20 mmol) AlCl₃ (wasserfrei, sublimiert und gepulvert, Merck) und danach portionsweise mit 2.24 g (10 mmol) 1²⁷⁾. Nach 4 h gießt man auf das Gemisch von 50 ml konz. Salzsäure und 100 g Eis. Man trennt die organische Phase ab, trocknet sie mit Na₂SO₄ und engt sie stark ein.

Ein Teil des Rückstandes wird in Methanol gelöst und mit überschüssiger etherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Destillieren des Rückstandes im rotierenden Kugelrohr (Badtemp. 100–120°C, 0.1 Torr) wird das Destillat gaschromatographisch untersucht.

Die Hauptmenge versetzt man mit 2 N NaOH und Ether. – Aus der Natronlauge fällt man die Säuren mit halbkonz. Salzsäure aus, versetzt sie in Methanol mit Diazomethanlösung und destilliert das Estergemisch (s. o.). Es wird in Cyclohexan gelöst (evtl. ausfallendes Methyl-3,3,3-triphenylpropionat wird abgesaugt) und durch präparative Gaschromatographie in die Komponen-

ten zerlegt. — Aus der etherischen Phase werden die Neutralprodukte **5** und **7** ebenfalls durch präparative Gaschromatographie abgetrennt.

Reaktionsprodukte (und Zitate zur Herstellung): 3,3-Diphenylpropionsäure (**2**)²⁸; 3,3,3-Triphenylpropionsäure (**3**)²⁹; 3-Hydroxy-3,3-diphenylpropionsäure (**4**)²⁷; 1,1-Diphenylethen (**5**)³⁰; Benzophenon (**6**); 3,3-Diphenyl-1-indanon (**7**)³¹.

Nicht gefunden wurden: Zimtsäure; 2,3-Diphenylpropensäure³²; 2,3,3-Triphenylpropionsäure³³; 1,1,2-Triphenylethen³⁴; Tetraphenylethen³⁵; Tetraphenylethan³⁶; 2,2,3,3³⁷ und 2,3,3,3-Tetraphenylpropionsäure³⁸.

Alle Produkte werden durch Vergleich ihrer IR- und ¹H-NMR-Spektren mit denen authentischer Substanzen identifiziert.

Ausbeute: siehe Tab. 1, Versuch 1.

Wird bei der Aufarbeitung anstelle von Salzsäure konz. Ammoniak genommen, so entsteht ein anderes Substanzgemisch (Tab. 1, Versuch 2).

2.1.2 Abhängigkeit der Produktbildung von der Reaktionszeit: Für jede Reaktionszeit wird ein 1-mmol-Ansatz unter Standardbedingungen durchgeführt und aufgearbeitet. Ergebnis: siehe Abb.

2.1.3 Variation der Versuchsbedingungen

1. Erhöhung der Temperatur (Tab. 1, Versuch 3).

2. Wasser wurde als Co-Katalysator mit 0.10 und 0.25 mol/mol AlCl₃ eingesetzt (Tab. 1, Versuche 4 und 5).

3. In Nitromethan findet bei bis zu 100°C keine Reaktion statt. In Nitrobenzol entsteht langsam 3,3,3-Triphenylpropionsäure (**3**) (nach 40 h zu 25%, neben 40% **1**).

4. Der Unterschied zwischen AlCl₃ und AlBr₃ (Tab. 1, Versuch 1 bzw. 6) ist gering.

5. Andere Katalysatoren (FeCl₃, TiCl₄, H₂SO₄, ZnCl₂) führten nicht zur Bildung von 3,3-Diphenylpropionsäure (**2**). Typische Versuche: Tab. 1, Versuche 7 und 8.

2.2 Umsetzungen mit anderen α,β -ungesättigten Säuren

20 mmol der Säure werden in 50 ml Benzol unter Zusatz von 5.3 g (40 mmol) AlCl₃ bei den in der Tab. 2 angegebenen Bedingungen umgesetzt. Aufgearbeitet wird wie bei 2.1.1 beschrieben.

2.3 Friedel-Crafts-Umsetzungen von Produkten der Reaktion zwischen **1** und Benzol

Die Umsetzung der Säuren **2**, **3** und **4** erfolgt nach der Standardvorschrift 2.1.1. Ausbeuten: siehe Tab. 3.

3. Synthese deuterierter Verbindungen

3.1 3,3-Diphenyl-[2-D]*propensäure* ([2-D]**1**) (analog zu Lit.⁴¹)

4.48 g (20 mmol) 3,3-Diphenylpropensäure, 5.00 g NaOD (40 proz. in D₂O) und 25 ml D₂O (Deuterierungsgrad > 99.5%) werden 24 h bei 200°C in einer Ampulle erhitzt. Man kühlt ab und fällt die Säure mit Salzsäure aus. Ausb. 4.29 g (95%); Schmp. 160°C.

Eine Probe wird mit Diazomethan verestert. Im ¹H-NMR-Spektrum fehlt das Signal des α -ständigen Protons bei δ = 6.4, entsprechend einem Deuterierungsgrad in α -Stellung von über 98%.

3.2 3,3,3-Triphenyl-[2,2-D₂]*propionsäure* ([2,2-D₂]**3**)

Darstellung und Analyse erfolgen wie bei 3.1. Deuterierungsgrad in α -Stellung: 96 – 98%.

3.3 3,3-[D₁₀]*Diphenylpropensäure* ([ar-D₁₀]**1**)

a) [D₁₀]Benzophenon (analog zu Lit.⁴²): Bei 10 – 15°C gibt man zu 114 g CCl₄ und 19.5 g AlCl₃ langsam 27.5 g [D₆]Benzol (Deuterierungsgrad 99%). Man arbeitet wie üblich auf. Ausb. 22.7 g (71%); Sdp. 87 – 90°C/0.05 Torr. Deuterierungsgrad der Phenylgruppen: 98%.

b) 3,3-[D₁₀]Diphenylpropensäure ([ar-D₁₀]-1): Die Umsetzung zur 3-Hydroxy-3,3-[D₁₀]-diphenylpropionsäure und deren Dehydratisierung erfolgen wie für die nichtindizierten Verbindungen beschrieben³⁵⁾, mit den dort angegebenen Ausbeuten und Schmelzpunkten. Deuterierungsgrad der Phenylgruppen: ca. 98%.

4. Friedel-Crafts-Reaktionen mit deuterierten Ausgangsverbindungen

Die Reaktionen wurden nach 2.1.1 durchgeführt. Bei den Umsetzungen von [2-D]-1, [ar-D₁₀]-1 und [2,2-D₂]-3 ist das Gemisch gegenüber der Umsetzung von 1 unverändert. Bei der Umsetzung von 2 mit [D₆]Benzol wird nur die Ausgangsverbindung zurückgewonnen (vgl. Tab. 3). Bei der Umsetzung von 1 mit [D₆]Benzol nach 2.2.1 entstehen 0.7 bis 1.0% 2; die Ausbeute steigt bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C oder einer Reaktionszeit von 20 h (bei 5 °C) auf 1–2%. Die übrigen Ausbeuten sind nahezu unverändert.

Deuteriumgehalt der Produkte: siehe Tab. 4. Angegeben ist die ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Zahl der D-Atome in den einzelnen Gruppen. Nicht aufgeführte Gruppen enthalten kein Deuterium.

Literatur

- ¹⁾ R. C. Fuson, A. P. Kozacik und J. T. Eaton, J. Am. Chem. Soc. **55**, 3799 (1933).
- ²⁾ J. F. J. Dippy und J. T. Young, J. Chem. Soc. **1955**, 3919.
- ³⁾ M. F. Ansell und G. F. Whitfield, J. Chem. Soc. C **1971**, 1098.
- ⁴⁾ A. M. Glatz, Rev. Roum. Chim. **19**, 455 (1974).
- ⁵⁾ P. Four und D. Lefort, Tetrahedron Lett. **1968**, 6143.
- ⁶⁾ C. D. Nenitzescu, in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Bd. II, S. 463f., Wiley-Interscience, New York 1970.
- ⁷⁾ E. Bergmann, H. Taubadel und H. Weiß, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1493 (1931).
- ⁸⁾ J. F. J. Dippy und A. L. L. Palluel, J. Chem. Soc. **1951**, 1415.
- ⁹⁾ C. H. Milligan und E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. **44**, 206 (1922).
- ¹⁰⁾ N. N. Lebedev, J. Gen. Chem. USSR **24**, 1751 (1954) [Chem. Abstr. **50**, 7733 g (1956)].
- ¹¹⁾ N. N. Greenwood und K. Wade, in G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Bd. 1, S. 569f., Interscience Publ., New York 1963.
- ¹²⁾ G. A. Olah, in G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Bd. 1, S. 201f., 853f., Interscience Publ., New York 1963.
- ¹³⁾ G. A. Olah und S. J. Kuhn, J. Am. Chem. Soc. **80**, 6535 (1958); J. L. Garnett, M. A. Long und R. F. W. Vining, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1172.
- ¹⁴⁾ A. C. Razus, Z. S. Arvay, A. Hanes und A. M. Glatz, Rev. Roum. Chim. **21**, 727 (1976).
- ¹⁵⁾ H. T. Liang und P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3585 (1958).
- ¹⁶⁾ T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Shaver, R. A. Bankert und F. T. Fidorek, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3168 (1951).
- ¹⁷⁾ D. S. Noyce, S. K. Brauman und F. B. Kirby, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4335 (1965).
- ¹⁸⁾ W. Ackermann und A. Heesing, Chem. Ber. **110**, 3126 (1977).
- ¹⁹⁾ Der Wasserstoffaustausch wird im folgenden nicht mehr berücksichtigt. — Der Austausch der Phenylwasserstoffe stört die Diskussion der Hydrierung ohnehin nicht. Der von der Art der Ausgangsverbindung und ihrer Indizierung etwas abhängige, durchweg geringe Austausch in α -Stellung bewirkt, daß die gefundenen Werte von den (ohne den Austausch) erwarteten systematisch abweichen (Tab. 4); [D₆]Benzol bewirkt etwas zu hohe, Benzol etwas zu niedrige Werte. Das Deuterium von [ar-D₁₀]-1 erscheint kaum in der α -Stellung, da es durch das Äquilibrieren mit dem Wasserstoff des Benzols zu stark verdünnt wird. — Eine Protonierung in α -Stellung erfolgt in Benzol als Medium durch H⁺-, in [D₆]Benzol durch D⁺-Ionen.
- ²⁰⁾ J. J. Rooney und R. C. Pink, Proc. Chem. Soc., London **1961**, 143.
- ²¹⁾ A. T. Balaban und C. D. Nenitzescu, in G. A. Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, Bd. 2, S. 979f., Interscience Publ., New York 1964.
- ²²⁾ R. Pummerer und J. Binapfl, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2768 (1921).

- ²³⁾ Eine massenspektrometrische Analyse mittels GC-MS-Kopplung war nicht sinnvoll. Sie hätte nur den Gesamtgehalt an Deuterium, nicht aber die gewünschte Aussage über das Ausmaß der Deuterierung in α - und β -Stellung gebracht: die Methode ist wegen des Wasserstoff-Äquilibrierens im Molekül-Ion ²⁴⁾ ungeeignet, die Position des Deuteriums aus dem Deuteriumsgehalt von Fragment-Ionen festzulegen, zumal die Phenylringe durch Wasserstoff-Äquilibrieren mit dem $[D_6]Benzol$ während der Reaktion viel Deuterium enthalten (Kap. 1.4).
- ²⁴⁾ H. Kienitz, Massenspektrometrie, S. 453f., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1968.
- ²⁵⁾ H. Birkenfeld, G. Haase und H. Zahn, Massenspektrometrische Isotopenanalyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969.
- ²⁶⁾ G. P. Cartoni, A. Liberti und A. Pela, Anal. Chem. **39**, 1618 (1967).
- ²⁷⁾ H. Rupe und E. Busolt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4537 (1907).
- ²⁸⁾ D. Vorländer, E. Rack und W. Leister, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1132 (1923).
- ²⁹⁾ L. Hellermann, J. Am. Chem. Soc. **49**, 1735 (1929).
- ³⁰⁾ C. F. H. Allen und S. Converse, Org. Synth., Coll. Vol. I, 226 (1967).
- ³¹⁾ C. F. Koelsch und C. D. Le Claire, J. Org. Chem. **6**, 516 (1941).
- ³²⁾ R. Riemschneider und H. Kampfer, Monatsh. Chem. **90**, 518 (1959).
- ³³⁾ C. P. Krimmel, L. E. Thielen, E. A. Brown und W. J. Heidtke, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 960 (1967).
- ³⁴⁾ C. F. Koelsch, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2045 (1932).
- ³⁵⁾ R. E. Buckles und G. M. Matlack, Org. Synth., Coll. Vol. IV, 914 (1967).
- ³⁶⁾ H. Ley und F. Rinke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 771 (1923).
- ³⁷⁾ Ch. R. Hauser und W. J. Chambers, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4942 (1956).
- ³⁸⁾ S. Dayagi, J. Degani, R. Friedländer und S. Patai, J. Chem. Soc. **1963**, 1244.
- ³⁹⁾ H. Rupe, Liebigs Ann. Chem. **369**, 311 (1909).
- ⁴⁰⁾ A. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **51**, 2542 (1929).
- ⁴¹⁾ J. G. Atkinson, J. J. Csakvary, G. T. Herbert und R. S. Stuart, J. Am. Chem. Soc. **90**, 498 (1968).
- ⁴²⁾ C. S. Marvel und W. M. Sperry, Org. Synth., Coll. Vol. I, 95 (1967).