

19. Über das asymmetrische Kohlenstoffatom $H^1H^2CR'R''$ I.

Über die Konstitution einer aus Zimtsäure mit H^2 entstandenen H^1H^2 -Hydrozimtsäure¹⁾

von H. Erlenmeyer und Hans Gärtner.

(30. XII. 35.)

Da es von Interesse war, einen Stoff herzustellen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, dessen Asymmetrie durch die beiden Isotopen des Wasserstoffs $H^1 = 1,00778$ und $H^2 = 2,01363$ (Deuterium) bedingt ist, unternahmen wir es, Zimtsäure mit H^2 zu „deuterieren“. Die hierbei im günstigsten Fall entstehende Verbindung $C_6H_5 \cdot CH^1H^2 \cdot CH^1H^2 \cdot COOH^1$ enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und könnte theoretisch wie das entsprechende Zimtsäuredibromid sich in Isomere spalten lassen, die auf Grund ihres asymmetrischen Baus optische Aktivität zeigen könnten.

Vorversuche — über die später berichtet werden soll — mit naszierendem Deuterium ergaben, dass die ganze Molekel, Phenylrest und Seitenkette, ihre Wasserstoffatome mit Deuterium austauscht²⁾ und dass unter den von uns gewählten Bedingungen kein uns interessierendes Deuterierungsprodukt entstand.

Solche Austauschreaktionen aller $-CH=CH-$ Bindungen der Molekel erhielten wir wider Erwarten auch bei einer „Deuterierung“ der Zimtsäure mit H^2J , Jod-deuteriumsäure. Immerhin war bei diesen Versuchen einmal die Verdünnung der H^2J durch die austauschenden H^1 -Atome der Zimtsäure nicht so erheblich und sodann standen Deuterierungs- und Austauschgeschwindigkeit in einem günstigeren Verhältnis, sodass ein Deuterierungsprodukt erhalten wurde, das in der Seitenkette in erheblicher Menge die Gruppierung $-CH^1H^2-CH^1H^2-$ aufwies³⁾.

Über den bei diesen Versuchen gewonnenen Einblick in den Hydrierungsmechanismus soll später berichtet werden. In der vorliegenden Veröffentlichung sollen nur der Weg der Synthese und die nicht einfache Konstitutionsermittlung dieses H^1H^2 -haltigen Deuterierungsproduktes — durch Abbau und Verbrennung der Abbau-

¹⁾ Die Untersuchungen wurden zum Teil mit Mitteln ausgeführt, die der *Aluminium-Fonds Neuhausen* zur Verfügung stellte. Wir möchten auch an dieser Stelle der Fondskommission unsern aufrichtigsten Dank für diese Unterstützung aussprechen.

²⁾ Über Austausch von Benzol mit H^2 bzw. H_2^2O an Katalysatoren siehe: *J. Horiuti, G. Ogden und M. Polanyi, Faraday* **30**, 663 (1934); *J. Horiuti und M. Polanyi, Nature* **134**, 377 (1934); *J. Horiuti und M. Polanyi, Faraday* **30**, 1164 (1934).

³⁾ Von einer Molekel $C_6H_5 \cdot CH^1H^2 \cdot CH^1H^2 \cdot COOH^1$ sind wie bei der bromierten Zimtsäure 2 Paar *d, l*-Isomere zu erwarten mit verschiedener Bildungstendenz.

produkte nach dem in der vorstehenden Mitteilung entwickelten Verfahren — gegeben werden.

1. *Synthese einer deuterierten Zimtsäure.*

Die zur Deuterierung nach *S. Gabriel*¹⁾ notwendige Säure H^2J gewannen wir aus Jod und Deuteriumsulfid H_2^2S , welches wiederum aus Aluminiumsulfid und reinem, schwerem Wasser H_2^2O hergestellt wurde. 5 g frisch hergestelltes Aluminiumsulfid wurden in einer geschlossenen Apparatur mit 2 cm³ 99,8-proz. Deuteriumoxyd unter Rührung zur Reaktion gebracht (gegen Ende der Reaktion bis 180° erwärmt). Das entstehende Deuteriumsulfid H_2^2S (ca. 1200 cm³) wurde in einem Glasgasometer über trockenem Paraffinöl aufgefangen. Direkt anschliessend erfolgte in einer ganz aus Glas angefertigten Kreislaufapparatur unter Schütteln und äusserer Kühlung mit Eis die Reaktion des H_2^2S -Gases mit 6,78 g Jod, welches in 7,2 cm³ H_2^2O suspendiert war. Die entstandene Säure H^2J wurde vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, durch längeres Auspumpen von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit und direkt zur Deuterierung von 3 g Zimtsäure in Gegenwart von 1 g rotem Phosphor verwendet. Diese Deuterierung nach *S. Gabriel* wurde im Glaskolben am Rückflusskühler unter Rührung bei 150° vorgenommen (Dauer etwa zweieinhalb Stunden). Das in einer Kältemischung zum Erstarren gebrachte, ölige Reaktionsprodukt wurde durch Filtration von der Mutterlauge befreit und der Rückstand in Ammoniumhydroxydlösung heiss gelöst, vom Phosphor abfiltriert, unter Eiskühlung mit Salzsäure gefällt, die sich abscheidende rohe Säure erneut in verdünnter Kaliumcarbonatlösung gelöst und nach einer kurzen Wasserdampfdestillation wiederum unter starker Kühlung mit Salzsäure gefällt. Auf diese Weise wurden 2,50 g Säure erhalten. Zur weiteren Reinigung wurde die Säure in 200 cm³ Petroläther (Sdp. 45°—46°) gelöst und die dabei auftretende Trübung durch Tierkohle weggenommen. Der beim Verdunsten des Petroläthers verbleibende Rückstand wurde nochmals aus Petroläther umkrystallisiert und so 1,87 g einer gut krystallisierenden H^1 - H^2 -Hydrozimtsäure erhalten. Smp. 47°; für reine H^1 -Hydrozimtsäure 49°; Misch-Smp. 48°.

2. *Abbau der H^1 - H^2 -Hydrozimtsäure zu H^1 - H^2 -Zimtsäure und H^1 - H^2 -Benzoessäure.*

Um den Gehalt dieser H^1 - H^2 -Hydrozimtsäure an H^2 -Atomen im Phenylkern und in der Seitenkette ermitteln zu können, mussten wir die Säure zu Zimtsäure und Benzoessäure abbauen in Reaktionen, die keine Austauschgefahr für die H^1 - und H^2 -Atome mit sich brachten.

¹⁾ *S. Gabriel* und *J. Zimmermann*, B 13, 1680 (1880).

Der Abbau zur H^1-H^2 -Zimtsäure wurde nach den Angaben von *Glaser*¹⁾ ausgeführt. In einer geschlossenen Glasapparatur wurden mit Hilfe eines langsamen Luftstromes innert dreissig Minuten $0,11\text{ cm}^3$ Brom als Dampf bei 160° in $0,3\text{ g}$ H^1-H^2 -Hydrozimtsäure eingeleitet und die Zersetzung durch weiteres Durchleiten von Luft während dreiviertel Stunden bei 140° zu Ende geführt. Der entweichende H^1-H^2 -Bromwasserstoff wurde in Kaliumcarbonatlösung aufgefangen²⁾. Die entstandene H^1-H^2 -Zimtsäure wurde in heissem Wasser gelöst, kurze Zeit mit Wasserdampf destilliert und nach Zusatz von Tierkohle und Filtration aus der Lösung durch Abkühlung wieder zur Ausscheidung gebracht. Diese ganze Operation wurde noch ein zweites Mal mit denselben Mengen wiederholt und die beiden so erhaltenen rohen Säuren zur Reinigung gemeinsam aus Wasser umkrystallisiert. Es wurden erhalten $0,24\text{ g}$ H^1-H^2 -Zimtsäure vom Smp. 133° . Reine H^1 -Zimtsäure Smp. 133° ; Misch-Smp. 133° .

Der weitere Abbau zur H^1-H^2 -Benzoessäure wurde im wesentlichen nach den Angaben von *J. R. Nicholls*³⁾ ausgeführt. $0,1\text{ g}$ H^1-H^2 -Zimtsäure werden in $0,67\text{ cm}^3$ n. Kalilauge gelöst und mit 180 cm^3 einer $0,1$ -n. Kaliumpermanganatlösung in einer gut verschlossenen Glasflasche bis zum Verschwinden des Benzaldehyd-Geruchs stehen gelassen (ca. 1 Stunde). Darauf werden 40 cm^3 einer 20 -proz. Schwefelsäure zugesetzt, wodurch nach weiteren zwanzig Minuten die Zerstörung der gebildeten Oxalsäure erreicht ist. Die saure Lösung wird nun unter ständiger Bewegung allmählich zu 9 cm^3 3 -proz. Wasserstoffperoxydlösung in 20 cm^3 Wasser gegeben. Hierdurch wird überschüssiges Kaliumpermanganat zerstört und der abgeschiedene Braunstein glatt wieder in Lösung gebracht. Durch Titration mit $0,1$ -n. Kaliumpermanganatlösung wird schliesslich der vorhandene Überschuss von Wasserstoffperoxyd weggenommen. Die klare Lösung wird sechsmal mit Äther geschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge (ca. 800 cm^3) viermal mit wenig Wasser gewaschen. Die mit Magnesiumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen weissen, krystallisierten Rückstand, den man zur Reinigung in 1 cm^3 1 -n. Natronlauge in der Wärme löst. Die trübe Lösung lässt sich bei einer Filtration durch ein Tierkohlefilter klären. Durch Ansäuern mit Salzsäure unter Kühlung erhält man eine schön krystallisierte Abscheidung von H^1-H^2 -Benzoessäure. Die

¹⁾ *Glaser*, A. **143**, 345 (1867).

²⁾ Es wurde versucht, durch Messung des $H_2^{18}O$ -Gehaltes der vorgelegten Lösung Aufschluss über die Isotopenzusammensetzung in der Seitenkette zu erhalten. Es zeigte sich jedoch, dass die Oxydation der Hydrozimtsäure nicht hinreichend quantitativ verläuft.

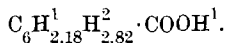
³⁾ *The Analyst*, **53**, 19 (1928).

getrockneten Krystalle wurden abschliessend bei 130°—150° im Vakuum sublimiert. Es resultierten 0,05 g einer H¹-H²-Benzoessäure vom Smp. 120,5°. Reine H¹-Benzoessäure Smp. 121,5°.

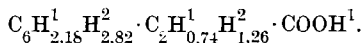
3. *Isotopenanalyse der H¹-H²-Hydrozimtsäure, H¹-H²-Zimtsäure und H¹-H²-Benzoessäure.*

Die Isotopenanalysen wurden nach der in der vorstehenden Arbeit angegebenen Methode ausgeführt.

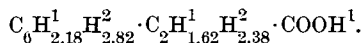
Die Analyse der H¹-H²-Benzoessäure ergab: $x = 2,82$ (0,0487 g Subst. \longrightarrow 0,01099 g H₂O¹), die Isotopenformel lautet demnach²):



Für die H¹-H²-Zimtsäure wurde gefunden: $x = 4,08$ (0,0699 g Subst. \longrightarrow 0,01875 g H₂O). Unter Berücksichtigung der Isotopenzusammensetzung der Phenylgruppe — gegeben durch die Formel der H¹-H²-Benzoessäure — ergibt sich daraus folgende Isotopenformel:



Für die H¹-H²-Hydrozimtsäure wurde gefunden: $x = 5,20$ (0,0704 g Subst. \longrightarrow 0,02358 g H₂O). Wieder unter Berücksichtigung der Isotopenzusammensetzung der Phenylgruppe ergibt sich hieraus die Isotopenformel:



Es wurde weiterhin auch eine Probe dieser H¹-H²-Hydrozimtsäure zur Analyse gebracht, die sich während drei Monaten als Strychninsalz in wässriger Lösung befunden hatte, und daraus durch saure Spaltung zurückgewonnen worden war. Die Analyse dieser Probe ergab $x = 5,23^3$).

Es wird in späteren, noch andere Versuche umfassenden Mitteilungen zu berichten sein über die Vorgänge bei der Deuterierung auf Grund dieser Analysen und über Versuche, die H¹-H²-Hydrozimtsäure — die zum Teil in asymmetrischer Form vorliegt — in optische Antipoden zu spalten, Versuche, die bis jetzt noch kein optisch aktives Produkt ergeben haben.

Anstalt für anorganische Chemie, Basel.

¹) x gibt die Anzahl der H²-Atome in einer Molekel; vergleiche Helv. **19**, 129 (1936).

²) Es ist zu beachten, dass bei allen diesen Säuren das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe infolge Austausch beim Umkrystallisieren aus Wasser nur aus H¹ besteht.

³) Diese kleine, die Fehlergrenze etwas überschreitende Abweichung lässt sich durch die reinigende Wirkung der Salzbildung, Krystallisation und Spaltung erklären.