

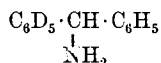
144. Über das asymmetrische Kohlenstoffatom HDCR'R" III.

Zur Kenntnis der Phenyl-d<sub>5</sub>-phenylelessigsäure

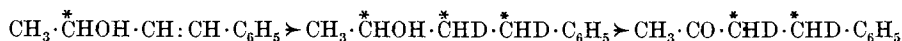
von H. Erlenmeyer und H. Schenkel.

(3. IX. 36.)

Wir haben in früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> über Versuche, eine Dihydro-d<sub>2</sub>-zimtsäure in optische Antipoden zu spalten, berichtet. Das Problem der Darstellung von optisch aktiven asymmetrischen Verbindungen, deren Asymmetrie nur durch den Unterschied von H und D gegeben ist, hat inzwischen verschiedene Bearbeitungen erfahren. *E. Büilmann*, *K. A. Jensen* und *E. Knuth*<sup>2)</sup> haben durch Zersetzung von Bornyl-magnesiumchlorid mit Deuteriumoxyd eine optisch aktive Verbindung erhalten, deren Aktivität sie in einer ersten Mitteilung einem 2-Deuterio-camphan zuschrieben. In einer neuen Mitteilung<sup>3)</sup> wird diese Auffassung widerrufen, da Zersetzungen mit gewöhnlichem Wasser zu den gleichen Ergebnissen führten. Von *G. R. Clemo* und *A. McQuillen*<sup>4)</sup> liegt eine Mitteilung vor, nach der es ihnen gelungen ist, aus Benzoylchlorid und Benzol-d<sub>6</sub> in Gegenwart von Aluminiumchlorid die Verbindung C<sub>6</sub>D<sub>5</sub> · CO · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> herzustellen, aus deren Oxim durch Reduktion mit Wasserstoff die Base



zu erhalten, die sich nun nach Angabe der Autoren mit Hilfe von Weinsäure in die optisch aktiven Antipoden spalten liess<sup>5)</sup>. Über negative Resultate berichten *J. B. M. Coppock* und *S. M. Partridge*<sup>6)</sup>, die beim Versuch einer asymmetrischen Synthese an einem geprüften Modell keine optisch aktive Substanz bei der folgenden Reaktion mit Deuterium erzielen konnten.



Wir haben inzwischen noch einige Erfahrungen gesammelt, über die wir hier berichten wollen. Ausgehend von einer optisch aktiven *l*-Phenyl-bromessigsäure —  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -145^\circ$  (Benzol) — stellten wir nach *Zincke*<sup>7)</sup> durch Einwirkung von Benzol-d<sub>6</sub> in Gegenwart

<sup>1)</sup> *H. Erlenmeyer* und *H. Gärtner*, *Helv.* **19**, 145, 331 (1936).]

<sup>2)</sup> *B.* **69**, 1031 (1936).

<sup>3)</sup> *E. Büilmann*, *K. A. Jensen* und *B. Bak*, *B.* **69**, 1947 (1936).

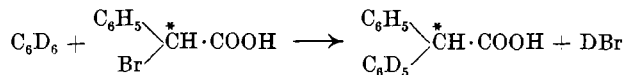
<sup>4)</sup> *Chem. and Ind.*, **55**, 441 (1936); *Soc.* **1936**, 808. ¶

<sup>5)</sup> Die Antipoden wurden nicht wie üblich mit nur einem optisch aktiven Hilfsstoff gewonnen, sondern jede Form mit einer der optisch aktiven Weinsäuren erhalten.

<sup>6)</sup> *Nature* **137**, 907 (1936).

<sup>7)</sup> *Th. Zincke* und *Symons*, *B.* **6**, 1188 (1873); *A.* **171**, 122 (1874).

von Zinkstaub eine Phenyl-d<sub>5</sub>-phenylelessigsäure her. Smp. 144° gegenüber 146° für die normale Diphenylelessigsäure. Das Reaktionsprodukt erwies sich in mehreren Versuchen bei verschiedenster Art der Aufarbeitung stets als optisch inaktiv.



Wir haben sodann versucht, durch fraktioniertes Krystallisieren von diastereomeren Alkaloidsalzen dieser Säure eine Spaltung in die optischen Antipoden durchzuführen.

Bei einer ersten Versuchsserie benutzten wir Morphin als optisch aktiven Hilfsstoff. Bei mehreren Ansätzen wurden jeweils durch fraktionierte Krystallisation aus absolutem Äthylalkohol drei Krystallfraktionen erhalten, die nach der Abtrennung der Morphinbase auf ihre optische Aktivität geprüft wurden. Es zeigte sich eine über die Ablesegenauigkeit von  $\alpha = \pm 0,01^\circ$  schwach hinausgehende Rechtsdrehung, die aber allen Fraktionen gemeinsam war, und die, wie Blindversuche zeigten, einer ätherlöslichen Verunreinigung aus dem Morphin zuzuschreiben war. Die gereinigten Präparate aller Fraktionen erwiesen sich stets innerhalb der Messgenauigkeit als optisch inaktiv. Das gleiche negative Ergebnis erhielten wir bei der Verwendung von Strychnin als optisch aktivem Hilfsstoff. Auch hier zeigte sowohl die aus der Krystallfraktion als auch die aus der Mutterlauge isolierte Säure keine messbare Drehung.

Anstalt für anorganische Chemie, Basel.