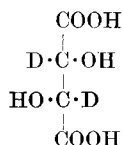


22. Beiträge zur Chemie der Deuteriumverbindungen.
Zur Kenntnis des optisch-aktiven Natrium-Ammonium-Salzes der
1, 2-Dioxy-äthan-d₂-dicarbonsäure-(1, 2)

von **H. Erlenmeyer** und **O. Bitterlin**.

(30. XII. 39.)

In einer vorangegangenen Mitteilung¹⁾ hatten wir über die Darstellung der *d, l*-1, 2-Dioxy-äthan-d₂-dicarbonsäure-(1, 2) auf dem Wege einer Totalsynthese berichtet. Diese Verbindung bietet in der optisch-aktiven Form die Möglichkeit, den Einfluss, den ein Ersatz der C—H-Bindungen durch C—D-Bindungen an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen auf die optische Aktivität ausübt, zu untersuchen. Ein solcher Vergleich war von Interesse, da die bisher vorgenommenen Substitutionen von Wasserstoff durch Deuterium für vergleichende Messungen an asymmetrischen Verbindungen nicht C—H-Bindungen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms betrafen²⁾.



Die Spaltung der *d, l*-Säure in optisch aktive Antipoden durch die übliche, fraktionierte Krystallisation von diastereomeren Salzpaaren ist nicht geeignet, da die Gewissheit, hierbei optisch vollständig einheitliches Material zu erhalten, nur schwierig zu gewinnen ist. Für Traubensäure fand nun *L. Pasteur*³⁾ in seinen klassischen Untersuchungen, dass vom Natrium-Ammonium-Salz oberhalb 27° das Racemat auskrystallisiert, unterhalb 27° aber sich die optischen Antipoden in getrennten Krystallen von der Formel C₄H₄O₆Na(NH₄) + 4 H₂O abscheiden, die dann durch Auslese isoliert werden können.

Nach den Angaben von *L. Pasteur* haben wir daher unsere *d, l*-1, 2-Dioxy-äthan-d₂-dicarbonsäure-(1, 2) in das Natrium-Ammonium-Salz verwandelt und zur Krystallisation gebracht. Entsprechende Versuche mit gewöhnlicher Traubensäure lieferten uns das Vergleichsmaterial. Die Krystallisationen erfolgten in kleinen *Erlenmeyer*-Kolben im Exsikkator über konz. Schwefelsäure bei 15°. Es konnten auf diese Weise schöne, einheitliche Krystallindividuen von 0,3 bis 0,1 g gezüchtet werden.

¹⁾ *H. Erlenmeyer, O. Bitterlin* und *H. M. Weber*, *Helv.* **22**, 701 (1939).

²⁾ Eine Zusammenstellung bisheriger Untersuchungen gibt *Ch. Buchanan*, „Deuterium and optical activity“, *Chem. and Ind.* **57**, 748 (1938).

³⁾ *Ann. chim.* [3] **24**, 442 (1848); **28**, 56 (1850).

Die optischen Messungen wurden mit den Natrium-Ammonium-Verbindungen direkt in wässrigen Lösungen vorgenommen und ergaben für verschiedene Krystalle der Deuterium- und der gewöhnlichen Verbindung für die spezifische Drehung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3^\circ$ folgende Werte¹⁾:

$$\text{C}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{O}_6\text{NaNH}_4 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{20} = 31,48^\circ; 31,69^\circ; 31,55^\circ, \text{ daraus } [M]_{\text{D}}^{20} = 60,33^\circ$$

$$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{NaNH}_4 \quad [\alpha]_{\text{D}}^{20} = 32,75^\circ; 32,98^\circ, \text{ daraus } [M]_{\text{D}}^{20} = 62,14^\circ$$

Die Ergebnisse zeigen, dass der Ersatz der CH-Gruppen in dem Natrium-Ammoniumsals der Weinsäure durch C—D-Gruppen einen messbaren Einfluss auf die optische Aktivität ausübt.

Messungen.

Die Messungen²⁾ wurden bei 20° in einem 0,5 dm-Rohr vorgenommen. Zur Berechnung der spezifischen Drehung nach der Formel

$$[\alpha]_{\text{D}}^t = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d_4^t} = \frac{\alpha \cdot G}{l \cdot S \cdot d_4^t}$$

wurde G das Gesamtgewicht, S das Gewicht der Substanz wasserfrei und d_4^t die Dichte der Lösung bestimmt.

I. *d*-1,2-Dioxy-äthan-*d*₂-dicarbonsaures-(1,2)-Natrium-Ammonium.

1) Ein Krystall von 0,1715 g — entsprechend 0,1245 g wasserfreie Substanz — wurde in 1,2334 g Wasser gelöst.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+ 1,47^\circ \cdot 1,4049}{0,5 \cdot 0,1245 \cdot 1,0533} = + 31,48^\circ \pm 0,3^\circ$$

2) Ein Krystall von 0,0936 g — entsprechend 0,0680 g wasserfreie Substanz — wurde in 0,9906 g Wasser gelöst.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+ 1,03^\circ \cdot 1,0842}{0,5 \cdot 0,0680 \cdot 1,0367} = + 31,69^\circ \pm 0,3^\circ$$

3) Ein Krystall von 0,0904 g — entsprechend 0,0657 g wasserfreie Substanz — wurde in 0,9439 g Wasser gelöst.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+ 1,04^\circ \cdot 1,0343}{0,5 \cdot 0,0657 \cdot 1,0385} = + 31,55^\circ \pm 0,3^\circ$$

II. *d*-weinsaures Natrium-Ammonium.

1) Ein Krystall von 0,2952 g — entsprechend 0,2138 g wasserfreie Substanz — wurde in 2,0841 g Wasser gelöst.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+ 1,55^\circ \cdot 2,3793}{0,5 \cdot 0,2138 \cdot 1,0535} = + 32,75^\circ \pm 0,3^\circ$$

¹⁾ Landolt gibt $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 32,65^\circ$ an, B. 6, 1076 (1873). Die Konzentrationen sind annähernd gleich gehalten. Die Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration ist hier, wie Versuche zeigten, zu vernachlässigen. Siehe auch Landolt, „Das optische Drehungsvermögen“ (1898), S. 193 und 194.

²⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle Fräulein Dr. M. Schärer für ihre Hilfe bei den optischen Messungen danken.

2) Ein Krystall von 0,3128 g — entsprechend 0,2265 g wasserfreie Substanz — wurde in 2,2093 g Wasser gelöst.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+1,56^{\circ} \cdot 2,5221}{0,5 \cdot 0,2265 \cdot 1,0535} = 32,98^{\circ} \quad 0,3^{\circ}$$

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

23. Einige Versuche über Glimmlichtelektrolyse: Tetrakalium-peroxydiphosphat

von Fr. Fichter und Kurt Kestenholz¹⁾.

(29. XI. 39.)

Die von *F. Haber* und *A. Klemenč*²⁾ zum ersten Male zur Darstellung von Persäuren herangezogene Glimmlichtelektrolyse hat in den letzten Jahren erneute Bearbeitung durch *A. Klemenč*³⁾ und durch *P. Jolibois*⁴⁾ gefunden.

Es interessierte uns, zu ermitteln, ob mit dieser offenbar sehr leistungsfähigen elektrochemischen Oxydationsmethode⁵⁾ die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese zu erzielen ist. Versuche, für deren Durchführung wir den Herren *Dr. G. Schetty* und *Dr. W. Schoenauer* zu Dank verpflichtet sind, ergaben indes sowohl mit Natriumacetat als mit Kaliumcapronat und mit dem Kaliumsalz des Malonsäure-mono-äthylesters, dass lediglich Oxydation der organischen Substanz stattfindet unter Entwicklung von Kohlendioxyd, aber ohne Bildung von synthetischen Kohlenwasserstoffen oder Diestern. Wir schliessen daraus, dass die Oxydationswirkung bei der Glimmlichtelektrolyse heftiger ist, als es die organischen Substanzen ertragen können; ähnliche Versuche mit ähnlichen Ergebnissen sind auch im Laboratorium von Prof. *Jolibois*⁶⁾ angestellt worden.

Eine andere Frage, die uns im Zusammenhang mit der Glimmlichtelektrolyse entgegentrat, betrifft die Darstellung von Tetrakalium-peroxydiphosphat, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$. Wir haben dieses Salz früher⁷⁾ durch gewöhnliche Elektrolyse von alkalischen, fluoridhal-

1) Auszug aus dem I. Teil der Diss. *Kurt Kestenholz*, Basel 1941.

2) *Z. El.Ch.* **20**, 485 (1914).

3) Zahlreiche Publikationen in der *Z. physikal. Ch.* unter dem Sammeltitle „Glimmlichtelektrolyse“.

4) *B. 71* [A], 73 (1938); *Bl. [5]* **5**, 1429 (1938).

5) Das Oxydationsmittel besteht nach *Jolibois* aus Hydroxylradikalen bzw. Sauerstoffatomen, nach *Klemenč*. *Z. physikal. Ch. [A]* **179**, 1 (1937); **182**, 91 (1938), aus angeregten Wassermolekeln.

6) Freundl. Privatmitteilung.

7) Letzte Veröffentlichung *Fr. Fichter* und *Ernst Gutzwiller*, *Helv.* **11**, 323 (1928).