

TRITIUM-VERTEILUNG IN BUTTERSÄURE NACH KATALYTISCHER HYDRIERUNG VON CROTON-  
BZW. TETROLSÄURE. BEWEIS FÜR INTRAMOLEKULAREN WASSERSTOFFÜBERGANG.

H. Simon, O. Berngruber und S. K. Erickson

Chemisches Institut Fakultät für Landwirtschaft und  
Gartenbau, Weihenstephan, Technische Hochschule München.

(Received in Germany 19 October 1967)

Für biochemische Versuche benötigten wir 2,3-T-Buttersäure. Nach Hydrierung von Crotonsäure mit  $HT/H_2$  befand sich sowohl bei Verwendung von Platin<sup>a)</sup> und Palladiumkatalysatoren<sup>b)</sup> stets wesentlich weniger Tritium in der  $\alpha$ -Stellung der Buttersäure als in der  $\beta$ -Stellung. Außerdem enthielt die Methylgruppe beträchtliche Tritiummengen. Wir untersuchten diese Erscheinung etwas eingehender und erhielten die in Tab. 1 wiedergegebenen Resultate. Daraus läßt sich folgendes ersehen: In keinem Fall entspricht der molare T-Gehalt in der Buttersäure dem im Hydrierwasserstoff. Besonders wenig Tritium wird bei der Verwendung von Platin fixiert, d.h. die Hydrierung verläuft mit einem Isotopeneffekt. Dies zeigen auch die Unterschiede des T-Gehaltes nach 100-prozentiger und teilweiser Hydrierung. Die aus den Versuchen 1 bzw. 2 isolierte Buttersäure hat wesentlich mehr Tritium als die, die nach 50 bzw. 25 % Wasserstoffaufnahme (Vers. 4 und 6) isoliert wurde. Quantitativ lassen sich diese Unterschiede nicht auswerten, da das Hydriergas nur in geringem Überschuß vorhanden war. Wird Tris-(tri-phenylphosphin)-chloro-rhodium (1,2) als homogener Katalysator in Benzol verwendet, tritt kein nennenswerter Isotopeneffekt auf, wie auch

---

a) nach Adams; b) 30 % Pd auf Kohle

TABELLE 1

T-Fixierung in Buttersäure nach quantitativer bzw. in Buttersäure und Crotonsäure nach partieller Hydrierung mit  $H_2/H_2$  unter verschiedenen Bedingungen. a)

Versuchsnummer	Prozent-Hydrierung	Katalysator	Mol T-Gehalt in Buttersäure $\frac{\text{Mol T-Gehalt}}{\text{Mol T-Gehalt} \cdot 100}$ in $H_2/H_2$	Mol T-Gehalt in Crotonsäure $\frac{\text{Mol T-Gehalt}}{\text{Mol T-Gehalt} \cdot 100}$ in $H_2/H_2$	Intramolekulare Buttersäure			T-Verteilung Crotonsäure				
					C-2	C-3	C-4	C-2	C-3	C-4		
1 <sup>b)</sup>	100	Pd	63 <sup>e)</sup>	75 <sup>f)</sup>	-	-	14	71	15	-	-	-
2 <sup>b)</sup>	100	Pt	19	23	-	-	17	73	10	-	-	-
3 <sup>c)</sup>	100	Rh <sup>g)</sup>	63	81	-	-	51	48	1	-	-	-
4	47	Pd	30	49	8	14	33	46	20	1	11	88
5	50	Pt	14	19	3	4	10	75	15	-	-	-
6	25	Pt	5	7	0,3	0,5	25	56	19	18	20	62
7 <sup>d)</sup>	49	Pt	2,5	3,5	0,2	0,3	11	82	7	-	-	-
8 <sup>c)</sup>	50	Rh <sup>g)</sup>	52	71	0,07	0,1	47	53	0,6	53	40	7

a) Soweit nicht anders angegeben, war das Lösungsmittel Essigester

b) Lösungsmittel Essigester

c) " Benzol

d) " Äthanol

e) Ohne Berücksichtigung einer möglichen Verdünnung der austauschbaren Protonen des Systems mit dem Hydriergas

f) Berechnet unter der Annahme, daß der Austausch der Protonen der Crotonsäure bzw. des Äthanols mit dem Hydriergas wesentlich rascher verläuft als die Hydrierung.

g) In Form von Tris-(triphenylphosphin)-chlor-rhodium

schon bei Deuterium gefunden wurde (1). Während der Hydrierung tauscht die Crotonsäure H gegen T aus, wie insbesondere die Versuche 4 und 5 zeigen. Entsprechende Beobachtungen wurden schon häufig gemacht (3-5) und lassen sich z.B. nach Gault et al. (6) erklären. Der Effekt ist bei Pd größer als bei Pt, bei dem homogenen Rhodiumkatalysator dagegen sehr gering. Besonders drastisch ist die Unsymmetrie in der T-Verteilung zwischen C-2 und C-3 der Buttersäure bei der Verwendung von Pd bzw. Pt. Wie der T-Gehalt der Crotonsäure (Vers. 4, 5 und 6) zeigt, beruht dies nur zu einem geringen Teil darauf, daß der Wasserstoff der  $\beta$ -Stellung der Crotonsäure wesentlich stärker austauscht als der der  $\alpha$ -Stellung. Im Gegensatz dazu zeigt der homogene Rhodiumkatalysator eine praktisch symmetrische Verteilung des T an C-2 und C-3.

Während unsere Untersuchungen im Gange waren, erschien eine Arbeit von G. V. Smith et al. (7), die bei der Hydrierung von Vinyl-methylketon mit  $D_2$  unter dem Einfluß von Pt, Pd oder Rh (jeweils 5 % auf Kohle) ebenfalls eine unsymmetrische Deuterium-Verteilung fanden. Die  $\beta$ -Stellung enthielt meist 2-4mal mehr Deuterium als die  $\alpha$ -Stellung. Entsprechende Verhältnisse wurden bei der Hydrierung von Itaconsäure-, Mesoconsäure- und Citraconsäure-dimethylester gefunden (8). Die Autoren schlagen zur Erklärung einen intramolekularen Wasserstofftransfer von der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Stellung über eine Enolform vor.

Falls eine solche Verschiebung der alleinige Grund für die Unsymmetrie der T-Fixierung an C-2 und C-3 ist, sollte bei der Hydrierung von Tetrolsäure zu Crotonsäure der T-Gehalt an C-2 und an C-3 wenig unterschiedlich sein. Wir hydrierten daher Tetrolsäure mit den selben Katalysatoren zur Buttersäure bzw. partiell zur Crotonsäure. Die Ergebnisse sind in der Tab. 2 wiedergegeben.

Die bei partieller Hydrierung der Tetrolsäure entstehende Crotonsäure hat ebenfalls mehr Tritium an C-3 wie an C-2 fixiert. Eine Verschiebung kann

TABELLE 2

T-Fixierung in Butter- bzw. Crotonsäure nach Hydrierung von  
Tetrolsäure unter verschiedenen Bedingungen.

Versuchs- nummer	Prozent- Hydrierung	Kata- lysatoren	Mol T-Gehalt		Mol T-Gehalt in Crotonsäure Mol T-Gehalt in H <sub>2</sub> /HT	Intramolekulare Buttersäure			T-Verteilung Crotonsäure		
			in Buttersäure Mol T-Gehalt in HT/H <sub>2</sub>	in Crotonsäure Mol T-Gehalt in H <sub>2</sub> /HT		C-2	C-3	C-4	C-2	C-3	C-4
9	100	Pd	101 <sup>b)</sup>	117 <sup>c)</sup>	-	39	48	13	-	-	-
10	100	Pt	45	50	-	19	62	19	-	-	-
11	<1:23:11 <sup>a)</sup>	Pd	-	-	38 <sup>b)</sup> 40 <sup>c)</sup>	-	-	-	24	58	18
12	<1:10:20 <sup>a)</sup>	Pt	-	-	9 13	-	-	-	31	56	11

- a) Das Verhältnis Buttersäure : Crotonsäure : Tetrolsäure  
b) Ohne Berücksichtigung einer möglichen Verdünnung der austauschbaren Protonen des Systems mit dem Hydriergas  
c) Berechnet unter der Annahme, daß der Austausch der Protonen der Crotonsäure bzw. des Äthanols mit dem Hydriergas wesentlich rascher verläuft als die Hydrierung.

in diesem Fall nicht der Grund für die Unsymmetrie sein. Hier spielt evtl. auch ein Isotopeneffekt eine Rolle. Bei der Vollhydrierung ist das Verhältnis T an C-3 : T an C-2 für Pd = 1,2 und für Pt 3,2. Bei der Hydrierung von Crotonsäure zu Buttersäure sind die entsprechenden Werte (vgl. Tab. 1) 5,1 und 4,3. Dies spricht dafür, daß Tritium, das bei dem Schritt Tetrolsäure  $\rightarrow$  Crotonsäure fixiert wurde, beim Schritt Crotonsäure  $\rightarrow$  Buttersäure nach C-2 verschoben wird.

Um unabhängig davon festzustellen, ob ein solcher Wasserstofftransfer von der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Stellung tatsächlich erfolgt, stellten wir 3-T-Crotonsäure auf folgendem Weg dar: 1-T-Äthanol wird durch Hefealkohol-dehydrogenase und Nicotinamid-adeninucleotid in 1-T-Acetaldehyd überführt und dieser nach Verdünnen mit nichtmarkiertem Acetaldehyd mit Malonsäure kondensiert (9) und zur Crotonsäure decarboxyliert. Zur Überprüfung wurde die Crotonsäure mit Osmiumtetroxid/Perjodat gespalten (10). Nach dünn-schichtchromatographischer Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Acetaldehyd und Glyoxylsäure zeigte ersteres 98,7 und letzteres 1,1 % der T-Aktivität der Crotonsäure. Die Methylgruppe der Crotonsäure enthielt 0,6 % Tritium.

Bei der Hydrierung der so dargestellten 3-T-Crotonsäure mit  $H_2$  zeigte sich (vgl. Tab. 3) für Pd ein Wasserstoffübergang von C-3 nach C-2 von 36 % und von 28 beim Arbeiten mit Pt. Dieser Transfer scheint mit keinem wesentlichen Isotopeneffekt verbunden zu sein, da bei einer nur 50-prozentigen Hydrierung mit Pd die Buttersäure innerhalb der experimentellen Genauigkeit genausoviel Tritium an C-2 enthält wie die Buttersäure nach vollkommener Hydrierung. Überraschend ist der Befund, daß die Buttersäure bei Hydrierung mit Pd 6 % Tritium in der Methylgruppe enthält (Vers. 13) und die nach 50-prozentiger Wasserstoffaufnahme isolierte Crotonsäure (Vers. 15) 19 % des ursprünglich an C-3 fixierten Tritiums an C-2 und fast 5 % an C-4 aufweist. Wie man aus dem T-Gehalt in den Methyl-

gruppen ersieht, kann es auch ohne die Hilfe einer Carbonylgruppe zu "intramolekularen" Wasserstoffverschiebungen kommen.

TABELLE 3

Die T-Verteilung in Buttersäure und Crotonsäure  
nach Hydrierung von 3-T-Crotonsäure in Essigester

Versuchsnummer	Prozent Hydrierung	Katalysator	Mol T-Gehalt tpm/mM	Intramolekulare Buttersäure			T-Verteilung Crotonsäure		
				C-2	C-3	C-4	C-2	C-3	C-4
13	100	Pd	$26,7 \cdot 10^5$	36	58	6,1	-	-	-
14	100	Pt	$22,5 \cdot 10^5$	28	70	1,2	-	-	-
15	50	Pd	$26,8 \cdot 10^5$	37	59	2,7	19	76	4,6

\* Transmutationen (Kernzerfälle) pro Minute

Wir danken dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung für finanzielle Unterstützung.

## Literaturverzeichnis

- 1 J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. (A) 1966, 1711
- 2 A. J. Birch, K. A. Walker, J. Chem. Soc. (C) 1966, 1894
- 3 G. C. Bond, Catalysis by Metals, Academic Press, London-New York (1962)
- 4 R. F. Glascock, W. G. Duncombe u. L. R. Reinius, Biochem. Journal 62, 535 (1956)
- 5 S. Boric, T. Strelkov, D. E. Sunko, Croat. Chem. Acta 34, 243 (1962), C. A. 58, 11200 a (1963)
- 6 F. G. Gault, J. J. Rooney, C. Kemball, J. Catalysis 1, 255 (1962)
- 7 G. V. Smith, J. F. Deaney, J. Catalysis 6, 14 (1966)
- 8 G. V. Smith, J. A. Roth, Proc. Intern. Congr. Catalysis 3rd, Amsterdam (1964)
- 9 K. von Auwers, Liebigs Ann. Chem. 432, 46 (1923)
- 10 R. Pappo, D. S. Allen jr., R. U. Lemieux, W. S. Johnson, J. Org. Chem. 21, 478 (1956)