

Stereomerisierung der α -Bromallozimtsäure und eine vorläufige Bemerkung über das Additionsprodukt von Bromwasserstoff zu Phenylpropionsäure

Von Hazime KASIWAGI

(Eingegangen am 6. August, 1951)

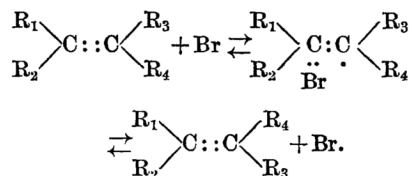
Bei zahlreichen Äthylenverbindungen ist es als Sauerstoffeffekt wohl bekannt, dass sie mit Bromwasserstoff in Gegenwart von Luft, Sauerstoff oder einem gewissen Peroxyde reagieren, und daraus das "abnormale," d. h. das zur Markownikowschen Regel in Widerspruch stehende Additionsprodukt bilden bzw. durch die sterische Umlagerung in ihre geometrischen Isomeren verwandeln u. s. w. Dieser Effekt beruht wesentlich auf einer Kettenreaktion, die durch das freie organische Radikal hervorgerufen wird. Dies letztere ist aus der Äthylenmolekel durch Addition des bei der Reaktion entstandenen Bromatoms als Reaktionsintermediat gebildet. Diese Auffassung ist heute festgestellt worden durch die Tatsache, dass derselbe Effekt durch Anwesenheit von einem "Antioxidant," z. B. Brenzkatechin, stark oder ganz verzögert wird.

Der Verfasser beabsichtigt den Vorgang zu untersuchen, wie der sauerstoffeffekt bei den Substanzen auftritt, die eine dreifache Bindung haben. Zu diesem Zwecke ist die Phenylpropionsäure ausgewählt worden. Über die Addition von Bromwasserstoff zu dieser Substanz haben früher A. Michael und G. H. Shadinger bereits Bericht erstattet,⁽¹⁾ dass sie nämlich, der Verschiedenheit der gebrauchten Lösungsmitteln gemäss, bald α -Bromzimtsäure, bald β -Bromzimtsäure als Produkt erhalten haben. Bemerkenswert ist dabei, dass Phenyl und Carboxylgruppe immer eine *trans*-Stellung miteinander einnehmen. Hierauf fassen sie die Bildung solcher Säuren nur als den Effekt verschiedener Lösungsmittel auf, in den man den Bromwasserstoff auf Phenylpropionsäure reagieren lässt, und infolgedessen lehnen den Kettenmechanismus durch Sauerstoffeffekt ab. Bei dem jetzigen Stand der Kenntnisse muss aber die Möglichkeit geprüft werden, dass die Reaktion durch Mechanismus des Sauerstoffeffekts herbeigeführt würde, was die Entstehung der verschiedenen Säuren zur Folge haben mag. Ferner wird man auch wohl mit Recht diejenigen Bromzimtsäuren, mindestens einen Teil

derselben, sei es auch gering, als die sich wegen der sekundären Umlagerung der *cis*- oder Bromallozimtsäuren gebildeten *trans*-Säuren ansehen können.

Zur Erklärung dieser Fragen werden hier die Beobachtungen über die Stereomerisierung der α -Bromallozimtsäure und über die Addition des Bromwasserstoffs zu Phenylpropionsäure mitgeteilt, die von mir in Gegenwart von Brenzkatechin durchgeführt worden ist.

Betreffs der terischen Umlagerung der α -Bromallozimtsäure ist die Tatsache schon längst bemerkt worden, dass sie durch Einwirkung einer kleinen Menge von Brom (noch besser, unter dem Sonnenlicht)⁽²⁾ oder der Wärme⁽³⁾ zustande kommt. Da wird übrigens die Umlagerung des einen geometrischen Isomeren in das andere durch Einwirkung von Bromwasserstoff nach der nachstehenden Formel des Dissoziationsgleichgewichts, durchgeführt, wenn die infolge des Sauerstoffeffekts entstandenen Radikale sich miteinander nicht vereinigen oder die Atome (H, Br u. a.) nicht einnehmen.⁽⁴⁾



Die Isomerisierung Isostilbens in Stilben durch Bromwasserstoff, deren Verlauf in Gegenwart von Licht, Sauerstoff oder Peroxyde stark beschleunigt wird,⁽⁵⁾ ist ein typisches Beispiel, das durch den oben erklärten Mechanismus vor sich geht.

Andererseits wird die Umwandlung des Maleinsäuremethylesters ins Fumaroid durch Ein-

(2) R. Stoermer und P. Heymann, *Ber.*, **46**, 1258 (1913).

(3) J. J. Sudborough und K. J. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **83**, 686 (1903).

(4) F. R. Mayo und C. Walling, *Chem. Rev.*, **27**, 404 (1940).

(5) Y. Urushibara und O. Simamura, *Dieses Bulletin*, **13**, 566 (1938); Y. Urushibara, *J. Chem. Soc. Japan*, **60**, 717 (1938).

(1) *J. Org. Chem.*, **4**, 128 (1939).

Phenylpropionsäure unter Benutzung von Antioxidant anders als die der gewöhnlichen Addition, d. h. nicht nach Vorschrift von Michael und Shadinger verlaufen. Dies ist tatsächlich der Fall, und die Wirkung des Brenzkatechins ist erheblich. Man konnte keine α -Bromzimsäure in den Additionsprodukt finden.

Beschreibung der Versuche

α -Bromallozimsäure wird dargestellt durch die Behandlung des Zimsäuredibromids mit alkoholischer Kalilauge. Da die bezweckte Säure mit dem *trans*-Isomeren vermengt ist, werden die beiden Isomeren Vermöge des Unterschiedes der Löslichkeit ihrer Bariumsalze getrennt. Das Exemplar, das man sich aus dem leichten Petroleumäther-Chloroform dreimal umkristallisiert hat, ist bei 119–120° geschmolzen.

1. Isomerisierung durch Bromwasserstoff

(a) Wirkung desselben allein.— α -Bromallozimsäure wird in schwefelfreiem Schwefelkohlenstoff aufgelöst, worin das Bromwasserstoffgas vorher durchgeleitet worden ist, und man lässt die Lösung auf die erforderliche Zeit stehen. Die Lösung wird zum Befreien von Bromwasserstoff mit Wasser durchgeschüttelt und abdestilliert. Löst man den erhaltenen gelblichen Rückstand in Ammoniakwasser auf und versetzt ihn mit einer ziemlich konzentrierten Bariumchloridlösung, so scheidet sich der Niederschlag so fort ab, was das Übergehen der gebrauchten Allosäure in die *trans*-Säure zeigt. Die unveränderte Allosäure aber bleibt in der Lösung als lösliches Bariumsalz zurück. Dann werden der Niederschlag und das Filtrat voneinander getrennt, jedes für sich, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther mehrmals

ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der beiden Ätherlösungen mit wasserfreiem Natriumsulfat, destilliert man den Äther ab und wiegt die erhaltenen Rückstände.

Zur Feststellung, dass diese beiden Substanzen reine Isomere sind, schmilzt man sie jede für sich mit den vorbereiteten Exemplaren zusammen, entweder ohne weitere Behandlung, oder nach Umkristallisation aus dem leichten Petroleumäther-Chloroform, oder aus dem Tetrachlorkohlenstoff. Die zur Feststellung der isomerisierten Säure angewandte α -Bromzimsäure ist nach dem Verfahren von Sudborough und Thompson⁽²⁾ aus α -Bromallozimsäure dargestellt worden. Die umkristallisierte *trans*-Säure hat den Schmelzpunkt 130.5–131°. Über die Wirkung des Bromwasserstoffs gibt die Tabelle 1 eine folgerichtige Erklärung ab.

(b) Einfluss des Lichts.—Diese Reihe von Versuchen ist in der Dunkelkammer durchgeführt worden, die Luft aus dem Reaktionsraum aber nicht weggenommen, obgleich die Versuche unter strengem Luftausschluss ausgeführt werden sollen, um daraus eine sichere Schlussfolgerung über den Sauerstoffeffekt in dieser Stereomerisierung zu ziehen. Aber die Zahlen (Tab. 2) werden doch deutlich zeigen, dass die Abwesenheit des Lichts wahrscheinlich auf die Isomerisierung einen schädlichen Einfluss ausübt.

Die Werte auf der Tabelle 3 sind unter anderen Bedingungen erhalten worden. Das Lösungsmittel wird unter Lichtausschluss und im Stickstoffstrom in das Reaktionsgefäß eindestilliert, worin die Allosäure eingesetzt ist, um die Luft aus dem Reaktionsraum und aus der Lösung vollkommen auszuschliessen, und dann wird Bromwasserstoff, dessen Entwicklungsapparat auch mit Stickstoff voraus gesättigt ist, durchgeleitet. Man kann aber die Verminderung des Isomerisierungswerts aus

Tabelle 1

Anfangsmaterial, g.	CS ₂ , cc.	Reaktionsdauer, Std.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
				g.	%
0.45	20	48	—	0.40	>88.9
0.125	13	24	0.116	0.108	93.1
0.191	20	24	0.184	0.170	92.4
0.689	40	24	0.663	0.652	98.3

Tabelle 2

Anfangsmaterial, g.	CS ₂ , cc.	Reaktionsdauer, Std.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
				g.	%
0.138	13	24	0.127	0.099	78.0
0.182	18	48	0.169	0.124	73.4
0.199	20	48	0.181	0.135	74.6

Tabelle 3

Anfangsmaterial, g.	CS ₂ , cc.	Reaktionsdauer, Std.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
				g.	%
0.944	45	48	0.913	0.648	71.0
0.567	30	48	0.547	0.382	69.8

diesen Zahlen nicht deutlich ersehen.

(c) **Wirkung des Brenzkatechins.**—Die zu- ständige Säure wird im mit Bromwasserstoff vor- ausgesättigten Schwefelkohlenstoff mit Brenzkate- chin aufgelöst und stehen lassen. Die Menge des umgewandten Säure nimmt beträchtlich ab, wie man aus der Tabelle 4 ersehen kann.

Man kann den Einfluss des Brenzkatechins auch deutlich erkennen, selbst wenn die durch Brom- wasserstoff katalysierte Isomerisierung verhält- nismässig klein ist. Zu solchen Umstände kann man gelangen durch Abkürzen der Reaktionsdauer oder durch Anwendung von Lösungsmitteln, wie Tetrachlorkohlenstoff, worin das Anfangsmaterial schwer löslich ist und der grösste Teil desselben als Niederschlag unverändert bleibt. Die Tabelle 5 zeigt diese Verhältnisse.

Die Zahlen auf der Tabelle 6 sind genügend, um

damit zuzeigen, die hemmende Kraft des Brenz- katechins unter dem Gebrauch von einer äusserst geringen Menge desselben absinkt.

II. Wirken der Halogene

Das Wirken des Broms enthält kein Problem in sich, aber mit Jod steht es ganz anders. Wenn man auch die Tetrachlorkohlenstofflösung sieden lässt, tritt die erwartete Wirkung nicht auf, und es scheint, dass die Stereomerisierung dagegen gehemmt wird. Auf der Tabelle 7 sieht man einige Beispiele über die Wirkung der Halogene.

Ferner, wenn man die mit Jod beigemengte α -Bromallozimsäure in den vorher mit Brom- wasserstoff durchströmten Schwefelkohlenstoff auflöst, wird die sonst durch Bromwasserstoff zu katalysierende Isomerisierung stark verzögert (Tabelle 8). Auf der Tabelle sind die beiden Werte der Isomerisation, die durch Bromwasser-

Tabelle 4

Anfangs- material, g.	Brenz- katechin, g.	CS ₂ , cc.	Reaktions- dauer, Std.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
0.530	0.0285	40	24	0.513	g.	%
0.515	0.028	40	24	0.500	0.035	6.6
					0.031	6.2

Tabelle 5

Anfangs- material, g.	Brenz- katechin, g.	Lösungs- mittel, cc.	Reaktions- dauer	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
0.838	unbenutzt	40 CS ₂	10 Min.	0.828	g.	%
0.860	0.011	40 CS ₂	10 Min.	0.849	0.019	2.3
0.854	0.057	40 CS ₂	10 Min.	0.839	0.004	0.5
0.995	unbenutzt	40 CCl ₄	36 Std.	0.972	0.006	0.7
0.556	0.0285	20 CCl ₄	36 Std.	0.540	0.060	6.2
					0.003	0.6

Tabelle 6

Anfangs- material, g.	Brenz- katechin, g.	CS ₂ , cc.	Reaktions- dauer, Std.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
0.121	0.0015	12	22	0.108	g.	%
0.196	0.0017	20	48	0.189	0.075	69.4
					0.124	65.6

Tabelle 7

Anfangs- material, g.	Halogen, g.	Lösungs- mittel, cc.	Reaktionsdauer, Std.		Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
			auf Zimmer Temperatur	auf Siedepunkt von CCl ₄		g.	%
0.090	0.0055 Br ₂	7 CS ₂	48	—	0.082	0.078	95.1
0.217	0.0042 Br ₂	15 CS ₂	96	—	0.203	0.190	93.6
0.098	0.0073 J ₂	7 CS ₂	48	—	0.095	0.001	1.2
0.215	0.0070 J ₂	15 CS ₂	96	—	0.200	0.002	1.0
0.547	0.0230 J ₂	60 CCl ₄	55	18	0.530	0.004	0.8
0.563	0.1003 J ₂	35 CCl ₄	55	18	0.546	0.002	0.4
0.498	unbenutzt	55 CCl ₄	55	18	0.475	0.016	3.7
0.177	unbenutzt	20 CCl ₄	85	12	0.162	0.008	5.1

Tabelle 8

Anfangs- material, g.	Antioxidant, g.	Lösungs- mittel, cc.	Reaktions- dauer, Std.	Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
					g.	%
0.689	unbenutzt	40 CS ₂	24	0.663	0.652	98.3
0.530	0.0285 Brenzkatechin	40 CS ₂	24	0.513	0.035	6.6
0.772	0.0565 J ₂	40 CS ₂	24	0.751	0.083	11.1
0.995	unbenutzt	40 CCl ₄	36	0.972	0.060	6.2
0.556	0.0285 Brenzkatechin	20 CCl ₄	36	0.540	0.003	0.6
0.996	0.061 J ₂	40 CCl ₄	36	0.977	0.014	1.4

Tabelle 9

Anfangs- material, g.	Lösungs- mittel, cc.	Reaktionsdauer, Stdn.		Totalsumme beider Isomeren, g.	Isomerisierter Teil,	
		auf Zimmer Temperatur	auf Siedepunkt von CCl_4		g.	%
0.391	20 CS_2	48	—	0.371	0.000	0.0
0.245	30 CCl_4	76	20	0.226	0.034	15.0
0.405	50 CCl_4	76	20	0.380	0.062	16.3

stoff sowohl in Gegenwart von Brenzkatechin wie auch in dessen Abwesenheit ergeben werden, zum Vergleich wieder angegeben.

III. Einfluss des Chlorwasserstoffs

Wird die α -Bromallozimsäure in Tetrachlorkohlenstoff aufgelöst, und unter Hindurchleiten des Chlorwasserstoffstroms gekocht, so erfährt sie eine Stereomerisierung, deren Menge deutlich grösser ist, als die der nur von Wärme hervorgerufenen Umwandlung (Tabelle 9). Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine merkliche Veränderung statt.

IV. Direkte Einwirkung des Bromwasserstoffs auf Phenylpropionsäure

(a) In Benzol.—Man löst 1 g. Phenylpropionsäure in 15 cc. Benzol auf, leitet den getrockneten Bromwasserstoff eine Stunde lang durch, und lässt sie eine Nacht stehen; dann wäscht man die Lösung einmal mit Wasser, dampft das Lösungsmittel ab, und man erhält 1.47 g. (95% d. Theor.) sauren Rückstand als Additionsprodukt. Dieser Rückstand besteht aber aus mindestens zweierlei Säuren, da er beim Zusatz von konzentrierter Bariumchloridlösung zu seiner ammoniakalischen Lösung neben dem löslichen Bariumsalz eine kleine Menge von löslichem gibt. Die Menge der Säure, die aus dem ersteren durch Ansäuerung mit verdünnter Salzsäure erhalten wird, beträgt 1.29 g. Nach Umkrystallisation aus dem leichten Petroleumäther-Chloroform schmilzt sie bei 128.0–129.5°, und stimmt mit α -Bromzimsäure überein. Dagegen kann man aus dem löslichen Bariumsalz keine einheitliche Säure erhalten. Sie wird mit α -Bromallozimsäure zusammengebracht, um dann bei einer weit tieferen Temperatur zu schmelzen.

(b) In Gegenwart von Brenzkatechin im gleichen Lösungsmittel.—In Gegenwart von genanntem Antioxidant lässt man den Bromwasserstoff auf die Benzollösung von 2 g. reiner Phenylpropionsäure reagieren. Nach der Addition und dem Abdampfen des Benzols erhält man den Rückstand, der den sauren Teil enthält, der das lösliche Bariumsalz gibt. Diese Säure, aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert, beträgt 1.25 g. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 151–6°, während der des Gemisches mit α -Bromzimsäure wohl unter 90° liegt, welche Tatsache zwanglos zur Feststellung führt, dass es keineswegs α -Bromzimsäure ist, die in Abwesenheit von Antioxidant das Hauptprodukt gewesen ist. Unter den Reaktionsprodukten findet man ferner 1.22 g. sauren

Stoff, der unlösliches Salz gibt und sich mit keiner einheitlichen Säure identifizieren lässt, von α -Bromallozimsäure ganz zu schweigen. Abgesehen davon, dass die Trennungsmethode nicht scharf genug ist, um einzelne Stoffe völlig zu isolieren, kann man schliessen: es ergebe sich keine α -Bromzimsäure bei dieser Reaktion.

Zusammenfassung

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf α -Bromallozimsäure ruft keine Bildung des Zimsäuredibromids hervor, sondern die Stereomerisierung, d. h. ihre Umwandlung in den *trans*-Isomere, α -Bromzimsäure. Diese Umwandlung kann auch sowohl durch Brom als durch Chlorwasserstoff hervorgerufen werden, durch Jod aber geht dies keineswegs, wobei im Gegenteil der sonderbare Effekt desselben beobachtet wird, dass es auf die von Bromwasserstoff katalysierte Isomerisierung schädlich wirkt. Solche störende Wirkung auf die Isomerisierung tritt in Gegenwart von Brenzkatechin, einem bekannten Antioxidant, noch deutlicher auf im vorhergehenden fall. Diese Erscheinungen führen zwanglos zur Annahme, dass diese Reaktion hauptsächlich von den Mechanismus des Sauerstoffeffekts entstandenen Atomen oder freien Radikalen erregt werde. Doch darf man hier die Teilnahme des Ionenmechanismus, wenn diese auch gering sein mag, gar nicht wegleugnen.

Es sei noch hinzugefügt, dass die α -Bromzimsäure, die aus Phenylpropionsäure, gelöst in Benzol, durch unmittelbare Addition des Bromwasserstoffs erhalten wird, ihre Bildung dem Sauerstoffeffekt verdankt.

Zum Schluss muss der Verfasser den Herren Prof. Y. Urushibara und Prof. O. Simamura für ihre freundlichen Leitungen, sowie seinen Arbeitsgenossen für ihren Beistand durch lebhafteste Diskussion über diesen Gegenstand den herzlichen Dank aussprechen.

Chemisches Institut,
Fakultät der Naturwissenschaften,
Tokyo Universität