

240. L. Aronstein und A. F. Holleman: Ueber die directe Ueberführung von Derivaten des Acetylens in die des Aethylens durch Addition von Wasserstoff.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In dieser Zeitschrift¹⁾ theilten wir mit, dass es gelingt, Tolan durch Behandlung mit Natrium und Methylalkohol und ebenso mit Zinkstaub und Eisessig in Stilben überzuführen, ohne dass die Reduction bis zur Bildung des Dibenzyls fortschreitet. Hiermit war es sehr wahrscheinlich gemacht, dass dem Stilben die plansymmetrische Configuration zukommt, und behielten wir uns vor, diese Reduktionsmittel auch auf die Acetylendicarbonsäure sowie auf andere derartige Verbindungen anzuwenden, um so für die Configuration von verschiedenen Derivaten des Aethylens nähere Anhaltspunkte zu gewinnen. In Folgendem erlauben wir uns über die erhaltenen Resultate der Gesellschaft Mittheilung zu machen.

1. Ueberführung der Phenylpropioisäure in Zimmtsäure.

2 g Phenylpropioisäure vom Schmelzpunkt 137° wurden mit Eisessig und Zinkstaub einige Stunden gelinde gekocht. Die saure Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und die ausfallenden schnee-weissen Flocken filtrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle zeigten sofort den Schmelzpunkt der Zimmtsäure 133°. Sie wurden analysirt.

0.2095 g Substanz gaben 0.1030 g Wasser und 0.5568 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₈ O ₂
C	72.49	72.97 pCt.
H	5.44	5.40 »

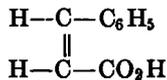
Zur weiteren Identificirung wurde die erhaltene Zimmtsäure in Methylalkohol gelöst und Chlorwasserstoff eingeleitet, das entstandene Product in Wasser gegossen und der gefällte Methylester in Aether gelöst. Zur ätherischen Lösung wurde Brom addirt und so die schönen Krystalle des bei 117° schmelzenden Dibromhydrozimmtsäuremethylesters erhalten. Auf gleiche Weise wurde der Aethylester der synthetischen Säure dargestellt und hieraus durch Addition von Brom der Dibromhydrozimmtsäureäthylester in prächtigen Krystallen dargestellt. Dieselben zeigten aber den Schmelzpunkt 74—75°, während Anschütz und Kinnicut²⁾ für die von ihnen zuerst erhaltene Verbindung den Schmelzpunkt 69° angeben. Ein zur Vergleichung aus gewöhnlicher Zimmtsäure hergestelltes Präparat ergab aber auch den

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2833.

²⁾ Diese Berichte XI, 1220.

Schmelzpunkt 74—75°. Ferner wurde die aus Phenylpropionsäure erhaltene Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff gelöst und Brom hinzugefügt. So wurde eine Dibromhydrozimmtsäure erhalten, welche bei 187° unter beginnender Zersetzung schmolz. Glaser¹⁾ giebt den Schmelzpunkt zu 195° an. Direct aus gewöhnlicher Zimmtsäure dargestellte Dibromhydrozimmtsäure zeigte den von Glaser angegebenen Schmelzpunkt. Trotzdem zweifeln wir nicht an der Identität des aus synthetischer Zimmtsäure erhaltenen Bromadditionsproductes mit der bekannten Dibromhydrozimmtsäure, da es in allen übrigen Eigenschaften damit übereinstimmte. Wahrscheinlich drückte eine kleine Menge unveränderter Zimmtsäure den Schmelzpunkt etwas herab.

Wenn man nicht annehmen will, dass bei der Reduction der Phenylpropionsäure mit Zinkstaub und Eisessig eine Atomumlagerung stattfindet, wozu unseres Wissens keine Analogieen vorliegen, glauben wir aus unseren Versuchen schliessen zu dürfen, dass in Uebereinstimmung mit der durch Wislicenus geäußerten Ansicht²⁾ der Zimmtsäure die plansymmetrische Configuration



zukommt. Auffällig ist übrigens die Beobachtung von Anschütz, dass Fumarsäurediphenyläther beim Erhitzen Zimmtsäureäther liefert, woraus man eher auf eine axialsymmetrische Configuration der Zimmtsäure schliessen sollte.

2. Ueberführung der Tetrolsäure in feste Crotonsäure.

Durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff musste aus Tetrolsäure eine Crotonsäure erhalten werden und musste dieses nach den Untersuchungen von Wislicenus³⁾ die feste Crotonsäure sein, der höchst wahrscheinlich die plansymmetrische Configuration zukommt. Da es voraussichtlich mit Schwierigkeiten verbunden sein würde, die entstandene Crotonsäure von der vielen überschüssigen Essigsäure zu trennen, wurde die Reduction nicht mit Zinkstaub und Eisessig, sondern mit Methylalkohol und Natrium versucht. Zu dem Zwecke wurden 5 g Tetrolsäure in Methylalkohol gelöst, die Lösung zum gelinden Sieden erhitzt und die doppelte der berechneten Menge Natrium in kleinen Portionen hinzugefügt. Dann wurde der Methylalkohol aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit den Wasserdämpfen destillirt. Da die Tetrolsäure mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 91.

²⁾ Abhandl. d. K. S. G. der Wissensch. XIV, 48.

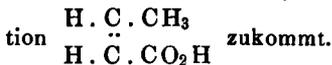
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 248, 281.

ist, musste die überdestillirende saure Flüssigkeit die gebildete Crotonsäure enthalten. Sie wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, auf dem Wasserbade eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium entwässert und der Aether abgeblasen.

Es blieb ein Oel zurück, das auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte. Das Oel destillirte unzersetzt bei $161-163^{\circ}$, dem Siedepunkt der Buttersäure. Durch Darstellung des charakteristischen Kalksalzes wurde festgestellt, dass bei dieser Reduction nur Buttersäure entstanden war und dass deshalb nicht wie beim Tolan und der Phenylpropionsäure 2, sondern 4 Atome Wasserstoff addirt waren. Mehr wie die Hälfte der angewandten Tetrolsäure war unverändert geblieben.

Da es nun bekannt ist, dass Natriumamalgam nicht auf Crotonsäure einwirkt, wurde versucht, die Tetrolsäure in wässriger Lösung mit Natriumamalgam zu Crotonsäure zu reduciren. Hierzu wurden wieder 5 g Tetrolsäure verwendet und mit überschüssigem 3 procentigem Natriumamalgam behandelt. Nach 24 Stunden wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt. Die übergelassene saure Flüssigkeit wurde neutralisirt, eingedampft, wieder angesäuert und mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben Krystalle zurück, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser Nadeln lieferten, welche bei 72° schmolzen. Ferner wurde das charakteristische, schön krystallisirende crotonsaure Zink daraus dargestellt. Weder Buttersäure noch ölförmige Isocrotonsäure waren entstanden.

Wenn man auch hier wieder nicht annimmt, dass bei dieser Reaction eine Atomumlagerung stattgefunden hat, wozu unseres Wissens kein Grund vorliegt, so ist durch die Ueberführung der Tetrolsäure in die feste Crotonsäure durch Addition von Wasserstoff ein directer Beweis erbracht, dass der festen Crotonsäure die Configuration



3. Reduction der Acetylendicarbonensäure.

Acetylendicarbonensäure wurde in Eisessig gelöst, Zinkstaub in überschüssiger Menge hinzugefügt und auf dem Wasserbade bei 50 bis 60° 2 Tage lang erhitzt. Zum Kochen durfte die Lösung der Acetylendicarbonensäure in Eisessig nicht erhitzt werden, da sie sich bei dieser Temperatur zersetzt. Während des Digerirens schieden sich weisse Flocken ab, die in Wasser gelöst wurden. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether liess beim Verdunsten reine Bernsteinsäure zurück. Die

Flüssigkeit wurde vom Zinkstaub abfiltrirt und mit Bleiacetat versetzt. Durch vorläufige Versuche war nämlich festgestellt, dass in einer Lösung von Eisessig die Acetylendicarbonsäure momentan als schweres krystallinisches Salz durch Bleiessig gefällt wurde, während Bernsteinsäure im selben Lösungsmittel durch Bleiessig keinen Niederschlag, Maleinsäure einen solchen erst nach längerem Stehen giebt. Gebildete Fumarsäure musste als sehr wenig löslich in Eisessig beim Zinkstaub zurückgeblieben sein.

Nachdem also durch Bleiessig die Acetylendicarbonsäure ausgefällt war, wurde beobachtet, dass auch nach längerem Stehen kein weiterer Niederschlag gebildet wurde, was also die Abwesenheit von Maleinsäure andeutete. Die Flüssigkeit wurde eingedampft, um die Essigsäure zu vertreiben, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Durch Verdampfen des Aethers wurde eine krystallisirende Säure erhalten, welche alle Eigenschaften der reinen Bernsteinsäure zeigte. In dem Zinkstaub wurde vergebens nach Fumarsäure gesucht.

Ein Versuch, die Reduction mit Natrium und Methylalkohol auszuführen, scheiterte an der Unlöslichkeit des acetylendicarbon-sauren Natriums in Methylalkohol.

4. Ueberführung des Phenylacetylen in Styrol.

Durch die vorhergehenden Versuche war es wahrscheinlich geworden, dass die Reductionsmittel Methylalkohol und Natrium und Zinkstaub und Eisessig bei Körpern, die die Phenylgruppe enthalten, nur 2 Atome, bei aliphatischen Körpern 4 Atome Wasserstoff addiren. Um diese Thatsache noch an einem anderen aromatischen Körper festzustellen, wurde 1 g Phenylacetylen mit Zinkstaub und Eisessig mehrere Stunden zum gelinden Kochen erhitzt. Aus der erhaltenen Lösung wird durch Wasser ein Oel gefällt, das den charakteristischen Geruch des Styrols zeigte und durch Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure in das feste Metastyrol überging. Also auch hier war die Addition des Wasserstoffs bei 2 Atomen stehen geblieben.