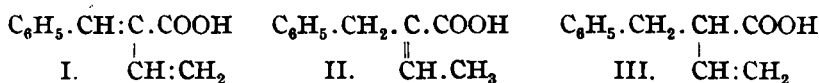


# 159. Richard Kuhn und Adam Deutsch: Zum Reaktionsverlauf der Amalgam-Hydrierungen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.)  
(Eingegangen am 1. April 1932.)

Nach den von H. Burton und Ch. K. Ingold<sup>1)</sup> entwickelten theoretischen Vorstellungen hängt der Reaktionsverlauf bei der Hydrierung eines Systems konjugierter Doppelbindungen durch Amalgam von der Natur und Stellung der Substituenten ab: 1) Sind die Enden des konjugierten Systems durch negative Gruppen (Phenyl, Carboxyl) besetzt, so wird der Wasserstoff ausschließlich an den Enden addiert (Styryl-acrylsäuren, Piperinsäuren, Diphenyl-polyene). 2) Trägt nur ein Ende der Kette einen ausgeprägt negativen Substituenten (Sorbinsäure), so wird neben 1.4-Addition auch 1.2-Addition beobachtet. 3) Für Butadiene, die zwei negative Substituenten in 1.2-Stellung besitzen, wird Addition des Wasserstoffs in 1.2-Stellung vorausgesagt unter Hinweis auf das Fehlen eines Beispiels. Das fehlende Beispiel liefert die kürzlich beschriebene  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure<sup>2)</sup> (I). Diese könnte unter 1.4-Addition Benzyl-crotonsäure (II) liefern, sollte aber nach H. Burton und Ch. K. Ingold in  $\alpha$ -Vinyl-hydrozimtsäure (III) übergehen:



Hydriert man  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure mit Natrium-amalgam unter Durchleiten von Kohlensäure so sorgfältig wie möglich, so erhält man ein farbloses Öl. Dieses Produkt erstarrt nach Destillation im Vakuum zum größten Teil und schmilzt dann konstant bei 99° (korr.). Es ist nach Misch-Schmp. und allen sonstigen Eigenschaften identisch mit  $\alpha$ -Benzyl-crotonsäure (II), die zum Vergleich nach F. Fichter und E. Alber<sup>3)</sup> dargestellt wurde. Die Ausbeute an  $\alpha$ -Benzyl-crotonsäure betrug in zahlreichen Versuchen übereinstimmend 80 % d. Th. Es hat somit 1.4-Addition stattgefunden. Gleichzeitig wird die Konstitution der  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure auf einem neuen Wege bestätigt.

Man konnte vermuten, daß die theoretisch erwartete  $\alpha$ -Vinyl-hydrozimtsäure in dem zunächst auftretenden Öl vorliegt, und daß erst bei der Destillation Isomerisierung (III  $\rightarrow$  II) stattfindet. Zur Entscheidung haben wir das Öl der Analyse nach R. Kuhn und F. L'Orsa<sup>4)</sup> unterworfen, sowohl direkt, als auch nach vorangehender Ozonisierung. Dabei kann nur Benzyl-crotonsäure, nicht aber Vinyl-hydrozimtsäure Essigsäure liefern. Gefunden wurde, daß aus dem Öl 0.93 Mole Essigsäure entstehen, ebensoviel wie aus reiner  $\alpha$ -Benzyl-crotonsäure im Kontrollversuch (0.95 Mole). In Übereinstimmung damit lieferte das Öl beim Ozonisieren gar keinen Formaldehyd, der aus  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure leicht und reichlich entstand. Daraus folgt, daß auch im primär auftretenden Öl die erwartete  $\alpha$ -Vinyl-hydrozimtsäure fehlt<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 2022.

<sup>2)</sup> R. Kuhn u. S. Ishikawa, B. 64, 2347 [1931].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 74, 335 [1906].

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 847 [1931].

<sup>5)</sup> Die mangelnde Krystallisationsfähigkeit des Rohproduktes hängt vielleicht mit dem Vorliegen eines Gemisches von *cis-trans*-isomeren  $\alpha$ -Benzyl-crotonsäuren zusammen oder mit der Anwesenheit geringer Mengen anderer Verbindungen.

Es bleibt die Möglichkeit, daß die  $\alpha$ -Vinyl-hydrozimtsäure nicht existenzfähig ist, oder daß sie schon unter den angewandten, sehr gelinden Bedingungen quantitativ Umlagerung erleidet. Die bekannte Isomerisierung der Vinyl-essigsäure zu Crotonsäure müßte dann durch Einführung eines  $\alpha$ -ständigen Benzylrestes sehr begünstigt sein.

### Beschreibung der Versuche.

Reduktion: 5 g  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure werden in 28.75 ccm 0.1-n. Soda-lösung und 250 ccm Wasser gelöst. Unter ständigem Rühren und kräftigem Durchleiten von Kohlensäure werden 500 g 2.5-proz. Natrium-amalgam (10-facher Überschuß) in 3–4 Portionen eingetragen. Nach 2 Stdn. ist alles verbraucht. Man trennt vom Hg, säuert mit verd. Schwefelsäure eben an und äthert aus. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft.

Destillation: Unter 7 mm geht das erhaltene Öl bei 160° Bad-Temperatur als farblose Flüssigkeit über. Diese erstarrt teilweise (1.2 g) sofort zu farblosen Nadeln. Der Rest bleibt bei Zimmer-Temperatur sehr lange ölig, erstarrt aber bei 0° fast vollständig und verflüssigt sich dann nicht wieder. Alle Fraktionen schmelzen nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser und verd. Methanol bei 99° (korr.) und erweisen sich als  $\alpha$ -Benzyl-croton-säure (4 g).

4.060 mg Sbst.: 11.155 mg CO<sub>2</sub>, 2.44 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.00, H 6.82. Gef. C 74.92, H 6.72.

Oxydation: a) Auf 0.2–0.5 g Sbst. wurden 80 ccm 10-n. Chromsäure und 40 ccm konz. Schwefelsäure angewandt.

Benzyl-crotonsäure, Schmp. 99°. — 0.285 g Sbst.: 13.5 ccm  $n_{10}$ -Essigsäure (ber. 16.19 ccm). Gef. 0.83 Mole Essigsäure.

Ölige Dihydro- $\alpha$ -vinyl-zimtsäure. — 0.184 g Sbst. (frisch dargestellt): 8.16 ccm  $n_{10}$ -Essigsäure (ber. 10.46 ccm). Gef. 0.78 Mole Essigsäure.

b) Die Substanzen wurden zunächst in 10 ccm Chloroform 3 Stdn. ozonisiert, das Chloroform im Vakuum verdunstet, mit 10 ccm Wasser versetzt und der Chromsäure-Oxydation unterworfen.

$\alpha$ -Benzyl-crotonsäure, Schmp. 99°. — 0.386 g Sbst.: 20.84 ccm  $n_{10}$ -Essigsäure (ber. 21.93 ccm). Gef. 0.95 Mole Essigsäure.

Ölige Dihydro- $\alpha$ -vinyl-zimtsäure. — 0.354 g Sbst. (frisch dargestellt): 18.71 ccm  $n_{10}$ -Essigsäure (ber. 20.11 ccm). Gef. 0.93 Mole Essigsäure.