

Chem. Ber. 20, 616-622 (1887)

133. L. Eddeleano: Ueber einige Derivate der Phenylmethacrylsäure und der Phenylisobuttersäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 2. März.)

Im Jahre 1877 hat Perkin¹⁾ eine Methode zur Darstellung ungesättigter aromatischer Säuren aufgefunden, welche auf der zwischen aromatischen Aldehyden und Anhydriden der Fettsäuren sich vollziehenden Condensation beruht. Ueber die Rolle, welches das Anhydrid und das zugesetzte Salz der Fettsäure bei diesem Prozesse spielen, haben sich Perkin und später Fittig ausgesprochen. Ohne auf die

¹⁾ Journ. of the chem. soc. X, 388.

in diesen Berichten¹⁾ und namentlich in Liebig's Annalen²⁾ ausführlich dargelegten Ansichten näher einzugehen, möchte ich mir gestatten, eine Beobachtung mitzutheilen, welche Fittig's Ansicht, dass die Condensation an dem carboxylbenachbarten Kohlenstoffatome stattfindet, von Neuem bestätigt.

Darstellungsweise der Phenylmethacrylsäure.

Ausgangspunkt der in Folgendem zu beschreibenden Versuche war die Darstellung des mit dem Benzylamin und Phenäthylamin homologen Phenpropylamins mittelst der von Professor A. W. Hofmann³⁾ angegebenen Methode, welche in der Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf die Amide beruht. Zu dem Ende war zunächst eine grössere Menge Phenylmethacrylsäure zu beschaffen, aus welcher sich alsdann durch Reduction die Phenylbuttersäure mit Leichtigkeit gewinnen liess. Meine erste Aufgabe war daher eine möglichst vortheilhafte Bereitungsweise des Ausgangsmaterials kennen zu lernen, und ich habe deshalb die von Perkin⁴⁾, Conrad und Bischof⁵⁾, Frank, L. Slokum⁶⁾ und H. Erdmann⁷⁾ für die Bereitung der Phenylmethacrylsäure angegebenen Methoden einer näheren Prüfung unterzogen. Nach vielfachen Versuchen glaube ich die von Conrad und Bischof vorgeschlagene als die vortheilhafteste bezeichnen zu dürfen, da sie am schnellsten zum Ziele führt und die beste Ausbeute liefert. Einige Veränderungen, die ich an dieser Methode vorgenommen, um in einer Operation grössere Quantitäten der Säure zu erzielen, mögen hier Erwähnung finden.

Conrad und Bischof arbeiteten in zusammengeschmolzenen Röhren; ich stellte mir die Säure folgendermassen in offenen Gefässen dar: Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und fein gepulvertes, frisch getrocknetes Natriumacetat wurden in molekularen Verhältnissen in einem mit langem Kühlrohre versehenen Kolben im Paraffinbade 30 Stunden auf 125 bis 130° erhitzt und dabei wiederholt geschüttelt.

Hierauf wurde der Kolbeninhalt mit verdünnter Sodalösung so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis alle Säure in Lösung gegangen

¹⁾ Diese Berichte XIII, 115; XV, 2061.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, 169; 195, 171; 204, 176—203; 216, 97; 227, 48.

³⁾ Diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 752, 762; XVII, 1406; XVIII, 1406; XVIII, 2734.

⁴⁾ Journ. of the chem. soc. X, I, 391.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 188.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 57.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 248.

war; die Lösung wurde darnach von einem zähflüssigen Nebenproduct und unverändert gebliebenem Benzaldehyd durch Aether getrennt und schliesslich die Säure durch Salzsäure gefällt. Die Ausbeute an Säure beträgt nach Umkrystallisieren aus Ligroin 75 pCt. der Theorie. Diese Ausbeute steht allerdings der von Conrad und Bischof erzielten (82 pCt.) etwas nach. Dafür ist aber die Darstellung in offenen Gefässen eine viel billigere und bequemere, ganz abgesehen von den Verlusten, die mitunter durch Springen der Röhren entstehen.

Phenisopropylamin $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_2$. Die, wie oben angegeben, dargestellte Säure wurde nun nach Conrad und Bischof's Angaben durch Reduction mittelst Natriumamalgams in Phenylisobuttersäure übergeführt und letztere in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten.

Das Amid der Säure gewinnt man durch 5 bis 6stündiges Erhitzen des trockenen Ammoniaksalzes auf 230° im geschlossenen Rohre. Der Inhalt des Rohrs wird zuerst mit stark verdünntem Ammoniak, danach mit Wasser ausgewaschen und kann schon in diesem Zustande zur Darstellung der Base verwendet werden. Zur Analyse wurde es aus heissem Wasser umkrystallisiert und in schönen bei 109° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich in Alkohol und Aether leicht lösen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden	
für $C_6H_5CH_2CH(CH_3)CONH_2$		I.	II.
C	73.62	73.61	— pCt.
H	7.98	8.14	— »
N	8.59	—	8.72 »

Um nunmehr das Phenpropylamin aus dem Amide darzustellen, wurde letzteres (1 Molekül) mit Wasser angerührt, unter Abkühlung und stetigem Schütteln Brom (etwas mehr als 1 Molekül) tropfenweise zugefügt und zu der hierbei entstehenden Bromverbindung, welches eine gelbe zähflüssige Masse bildet, unter Abkühlen und Umschütteln 4 procentige Kalilauge (fünf Moleküle) zugesetzt. Treibt man nunmehr Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so geht eine in Wasser etwas lösliche, noch bromhaltige Base über, welche durch Behandlung des Destillates mit Natriumamalgam von Brom befreit und dann mit Wasserdampf von Neuem übergetrieben und mit Aether ausgeschüttelt wird. Sie stellt eine farblose, stark lichtbrechende, bei 203° siedende Flüssigkeit dar.

Berechnet		Gefunden	
für $C_6H_5CH_2CH(CH_3)NH_2$		I.	II.
C	80.00	80.01	— pCt.
H	9.63	9.78	— »
N	10.37	—	10.42 »

Die Salze der Base sind in Wasser meist sehr leicht löslich, während das Platindoppelsalz eine in Wasser schwer lösliche und in verfilzten Nadelchen krystallisierende Verbindung darstellt. Die Ausbeute an Base betrug etwa 65 pCt. der Theorie. Versuche, die Ausbeute dadurch noch zu verbessern, dass man das Amid in gebromte Kalilauge eintrug, anstatt das gebromte Amid mit Alkali zu behandeln, lieferten ein ungünstiges Resultat.

Die Bildung vorliegender Base ist ein neuer Beweis, dass der Phenylmethacrylsäure die von Fittig angegebene Formel: $C_6H_5CH:C(CH_3)COOH$ und nicht die von Perkin angenommene: $C_6H_5CH:CH.CH_2COOH$ zukommt. Ein Amin, welches sich aus einer gesättigten Säure der letzteren Constitution bilden würde, ist kürzlich von J. Tafel¹⁾ durch Reduction des Zimmtaldehyd-Phenylhydrazins dargestellt worden, weicht aber von dem aus Phenylisobuttersäure erhaltenen in seinen Eigenschaften wesentlich ab (Siedepunkt 216°). Die von mir erhaltene Base ist demnach als ein Phenisopropylamin aufzufassen.

Aus dem Amid der Phenylmethacrylsäure, welches sich ebenso leicht wie das vorangehende Amid bereiten lässt, konnte kein entsprechendes ungesättigtes Amin erhalten werden. Das Phenylmethacrylsäureamid bildet ein aus heissem Wasser in prismatischen Blättchen krystallisierende, bei 128° schmelzende, in Aether, kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol leicht lösliche Verbindung.

Analyse:

Berechnet		Gefunden	
für $C_6H_5CH:C(CH_3)CONH_2$		I.	II.
C	74.53	74.67	— pCt.
H	6.83	7.17	— »
N	8.69	—	9.90 »

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylmethacrylsäure.

Die aus Phenylmethacrylsäure mittelst Salpetersäure erhältlichen Nitirungsproducte sind je nach dem Verfahren verschiedene. Zur Darstellung der Para- und Orthonitrophenylmethacrylsäure fand ich es vortheilhaft, von einem Aether und zwar dem Methyläther der Phenylmethacrylsäure auszugehen, da bei diesem Verfahren viel reinere und leichter zu trennende Nitirungsproducte entstehen.

Phenylmethacrylsäuremethyläther.

30 g Säure wurden in 30 g Methylalkohol gelöst; durch die Mischung zunächst in der Kälte bis zur Sättigung, dann eine halbe

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1924.

Stunde während des Erwärmens auf dem Wasserbade und schliesslich während des Erkaltens Chlorwasserstoff eingeleitet. Der ganze Kolbeninhalt erstarrt zu einer aus grossen Nadeln bestehenden Masse. Die Krystallmasse wurde zur Entfernung der Salzsäure und überschüssigen Alkohols mit Wasser ausgewaschen, nachher in Aethyläther aufgenommen und mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Nach Abdestilliren des Aethers bleibt der Phenylmethacrylsäuremethyläther in einer Ausbeute von 83 pCt. der Theorie völlig rein zurück. Er schmilzt bei 39° und siedet bei 254° , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen prächtigen Nadeln und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse:

Ber. für $C_{10}H_9O_2 \cdot C H_3$		Gefunden
C	75.00	75.21 pCt.
H	6.82	6.99 »

Behufs Nitrirung des Aethers wurde er, zu je fünf Gramm, allmählich in 25 g rauchender Salpetersäure vom spec. Gewichte 1.52 eingetragen und die Lösung in stark gekühltes Wasser gegossen, wobei eine zähe, mit Krystallen gemengte gelbrothe Masse ausfällt. Das aus 30 g gewonnene Product wurde in 200 g 90procentigem heissen Alkohol gelöst. Beim Erkalten fallen etwa 8 g einer in rechteckigen Blättchen krystallisirenden Substanz aus, welche nach abermaligem Umkrystallisiren bei 115° schmolz, und der Analyse zufolge einen Nitrophenylmethacrylsäuremethyläther darstellt:

Berechnet		Gefunden	
für $C_6H_4NO_2 \cdot CH : C \cdot (CH_3)CO_2CH_3$		I.	II.
C	59.73	59.68	— pCt.
H	4.98	5.12	— »
N	6.33	—	6.51 »

Zur Ueberführung des Aethers in die entsprechende Nitrosäure wird er zunächst mit dem dreifachen seines Gewichtes Wasser gemengt, sodann mit dem neunfachen seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure versetzt. Die Erhöhung der Temperatur, welche beim Zuschütten der Schwefelsäure entsteht, genügt im allgemeinen, um den Aether in die Säure überzuführen, anderenfalls wird die Lösung so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine Probe mit Wasser verdünnt, eine völlig ammoniaklösliche Fällung giebt. Die mittelst Wassers gefällte Nitrophenylmethacrylsäure schmilzt bei 208° , ist in der Kälte in fast allen Lösungsmitteln sehr wenig oder gar nicht, in heissem Alkohol oder heissem Eisessig dagegen ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in schönen Rhomben aus.

Analyse:

Berechnet		Gefunden	
für $C_6H_4NO_2CH : C \cdot (CH_3)COOH$		I.	II.
C	57.97	57.76	— pCt.
H	4.35	4.62	— »
N	6.76	—	6.81 »

Das Silbersalz der Säure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln. Die Analyse lieferte 34.36 pCt. Silber; die Formel $AgC_{10}H_9NO_2$ verlangt 34.39 pCt. Silber.

Um die Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern festzustellen, wurde die Säure in alkalischer Lösung mit 4 Theilen Kaliumpermanganat oxydirt. Nach Abfiltriren des Mangansuperoxyds fiel auf Zusatz von Salzsäure eine Säure aus, welche sich durch Schmelzpunkt (240°) und Analyse als Paranitrobenzoësäure erwies. Mithin liegt hier die Paranitrophenylmethacrylsäure vor.

In der Mutterlauge des Paranitrophenylmethacrylsäuremethyläthers bleibt ein leicht löslicher Nitroäther zurück. Die Reinigung desselben gelingt am besten in der Weise, dass man nach Verdampfen des Alkohols die zurückbleibende flüssige Masse mit heissem Ligroin auszieht. Der Aether geht in Lösung und nach Verdampfen des Ligroins bleibt er als eine gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, die in einer Kältemischung zu einer niedrig schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Zur Ueberführung dieses Aethers in die entsprechende Säure wird er mit 4 Gewichtstheilen Wasser gemengt, alsdann 7 Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure zugetropft, wobei man dafür sorgt, dass die Temperatur unter 60° bleibt. Man fügt nunmehr 1 Gewichtstheil Eisessig hinzu und erhitzt gelinde unter Umschütteln auf dem Wasserbade, bis eine Probe mit Wasser verdünnt eine in Alkali lösliche Fällung giebt. Auf Zusatz von Wasser fällt die Säure als ein schwach gefärbtes, krystallinisches Pulver aus. Der Schmelzpunkt der Säure liegt nach Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol bei $164-165^{\circ}$. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in Benzol und Ligroin schwer löslich. Die Analyse ergab auf Nitrophenylmethacrylsäure berechnet folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	57.97	57.49	—
H	4.35	4.62	—
N	6.76	—	6.90.

Die Oxydation der Säure durch Kaliumpermanganatlösung lieferte nach Ausfällen und Umkrystallisiren eine bei $146-148^{\circ}$ schmelzende Säure, die auch in ihren sonstigen Eigenschaften mit der Orthonitrobenzoësäure übereinstimmt. Die oben beschriebene Säure muss daher als die Orthonitrophenylmethacrylsäure betrachtet werden.

Nitriert man die freie Phenylmethacrylsäure und nicht ihren Aether, so entsteht stets neben verschiedenen Nitrosäuren ein neutrales, dunkelroth gefärbtes Oel neben einem neutralen, festen Körper. Nach Entfernen der Säuren durch Lösen in verdünntem Ammoniak wurde der feste Körper unter Zusatz von Thierkohle in heissem Alkohol gelöst und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schwach gelben, bei 118° schmelzenden Krystallnadeln erhalten. Die Analyse zeigt, dass hier ein Dinitrophenylpropylen vorliegt.

Berechnet		Gefunden	
für $C_6H_3(NO_2)_2CH:CH.CH_3$		I.	II.
C	51.92	51.81	— pCt.
H	3.85	4.32	— »
N	13.45	—	13.39 »

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen, welche bereits weiter gediehen sind, fortzusetzen, und besonders einige erhaltene Nitroverbindungen der Phenylisobuttersäure eingehender zu studiren.