

401. August Bernthsen und Fritz Bender: Notiz über einige Derivate des Styrols.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 9. August.)

In Verfolg der von dem einen von uns und Hrn. Georg Bender begonnenen Versuche zur synthetischen Gewinnung des Tyrosins, über welche bereits berichtet worden ist¹⁾, haben wir einige Derivate des Styrols kennen gelernt, über welche wir Nachfolgendes mitzuthellen uns erlauben.

Was zunächst die Substanz von der Zusammensetzung des *p*-Amidostyrols betrifft, über welche in der citirten Abhandlung berichtet worden ist und welche neben *p*-Amidozimmtsäure bei der Reduktion des *p*-Nitrozimmtsäureäthylesters mit Zinn und Salzsäure in erheblicher Menge entsteht, so haben wir uns überzeugt, dass eine Verbindung von denselben Eigenschaften auch direkt aus der reinen *p*-Amidozimmtsäure²⁾ erhalten wird, wenn man dieselbe vorsichtig im Paraffinbad so lange erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist und die Masse ruhig fließt. Die Reaktion verläuft glatt und offenbar quantitativ. Das gelblich gefärbte Produkt kann man durch Lösen in Säure und Füllen mit Natron weiter reinigen; es liess sich nicht krystallisirt erhalten (in Benzol mässig, in Ligroin fast nicht löslich) und zersetzt sich beim Erhitzen unter Verkohlung und Bildung eines gelben Destillats. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ C_2H_3 \end{matrix}$. Der Schmelzpunkt ist nicht genau bestimmbar; bei 76° tritt Erweichung, erst bei etwa 81° völlige Schmelzung ein.

Das Platinsalz, durch fraktionirte Fällung erhalten, zeigt nach dem Trocknen bei 110—115° die Zusammensetzung:



	Gefunden		Berechnet
Pt	30.66	30.61	30.32 pCt.

Es gelang nicht, aus Nitrometastyrol durch Amidirung zu obiger Verbindung zu gelangen. Ebenso blieb ein Versuch, durch Diazotirung

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2359.

²⁾ Wir haben die *p*-Amidozimmtsäure sowohl durch Zinn und Salzsäure als auch nach Tiemann und Oppermann (diese Berichte XIII, 2061) aus *p*-Nitrozimmtsäureester dargestellt. In letzterem Fall verarbeiteten wir direkt die durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Natron erhaltene Lösung und erhielten gute Ausbeute, wenn wir, auch ohne Entfernung des Natrons, auf 66 g Nitroester 960 g Barythydrat, 720 g Eisenvitriol und 8 Liter Flüssigkeit anwendeten. Das Filtrat wurde mit Kohlensäure gesättigt, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Essigsäure gefällt.

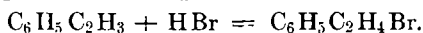
das dem Amidostyrol entsprechende Oxystyrol darzustellen, erfolglos; die resultierende, braune Masse erwies sich als stickstoffhaltig.

Hingegen scheint ein Oxystyrol, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ \vdots \\ C_2H_3 \end{smallmatrix}$ (1.4) durch trockene Destillation des mit dem gleichen Volumen Sand gemischten neutralen. paracumarsauren Baryts sich zu bilden. Das leider nur in geringer Menge erhaltene Produkt stellt ein fast farbloses, stark nach Phenol riechendes Oel dar, welches sich in Wasser schwer löst, aus der Lösung durch Bromwasser gefällt wird, mit Eisenchlorid keine Färbung giebt und sich mit destillirter Bromwasserstoffsäure zu einer flüssigen, bromhaltigen Verbindung von Phenoleigenschaften vereinigt.

Auch Styrol¹⁾ addirt leicht Bromwasserstoff. Wenn man 1 Volum desselben mit etwa 3 Volumen bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammenstellt und wiederholt umschüttelt, so tritt unter Erwärmung die Vereinigung schnell ein. Wir liessen der Vorsicht wegen das Gemisch 2—4 Tage lang einwirken. Die abgehobene, mit Wasser, dann mit Sodalösung, dann wieder mit Wasser geschüttelte, schliesslich mit Chlorcalcium getrocknete Flüssigkeit zeigte sofort die Zusammensetzung eines

Bromäthylbenzols,

welche nach folgender Gleichung entstanden ist:



Die gegebene Formel verlangt:

	Gefunden	Berechnet
C	51.62	51.89 pCt.
H	5.53	4.87 »
Br	43.66	43.24 »

Unser Bromäthylbenzol bildet eine gewöhnlich schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehmem, an Benzylchlorid erinnernden, doch mehr rosenähnlichen Geruch und zeigt bei 23° das specifische Gewicht 1.3108. Seine Löslichkeitsverhältnisse entsprechen den der gebromten Kohlenwasserstoffe. Beim Aufbewahren färbt es sich dunkler. Beim Erhitzen im Reagensrohr treten dicke Nebel von Bromwasserstoff auf und es wird Styrol zurückgebildet. Durch Destillation im Vacuum lässt sich die Bromwasserstoffabspaltung nicht verhindern: neben nur wenig leichtflüchtigen Produkten resultiren hauptsächlich

¹⁾ Wir haben Styrol nach der von Fittig und Binder (Ann. Chem. Pharm. 195, 131) gegebenen Vorschrift leicht in grösseren Quantitäten erhalten, als wir auf 500 g Zimmtsäure mindestens 2 kg bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (entsprechend 1640 g Bromwasserstoff) verwendeten, die Masse mehrere Wochen sich selbst überliessen, sie dann in Sodalösung eintrugen und das Styrol mit Wasserdämpfen überdestillirten.

bromfreie, zähflüssige, erst weit über 360° siedende Kohlenwasserstoffe.

Das Bromatom ist leicht beweglich und lässt sich z. B. durch Natriumamalgam leicht eliminieren.

Nach der Theorie kommen folgende beiden Formeln für die beschriebene Verbindung in Betracht:

- 1) $C_6H_5CH_2CH_2Br$ (= β)
- 2) $C_6H_5CHBrCH_3$ (= α).

Die erste dieser Formeln würde einer zur Zeit noch unbekanntem Substanz zukommen, welche dem von Fittig und Kiesow¹⁾ dargestellten Phenyläthylchlorid entspräche. Eine Substanz von der Formel $C_6H_5CHBrCH_3$ ist hingegen bereits bekannt; Berthelot²⁾ erhielt sie durch Einleiten von Bromdampf in siedendes Aethylbenzol, Radziszewsky³⁾ durch Eintragen von Brom in auf $140-150^{\circ}$ erhitztes Aethylbenzol neben Styrolbromid, Engler und Bethge⁴⁾ aus Methylphenylcarbinol und Bromwasserstoff. Sie wird beschrieben als eine braugelbe Flüssigkeit, welche nach Thorpe⁵⁾ bei 500 mm sich unzersetzt destillieren lässt, nach Radziszewsky⁶⁾ bei der Behandlung mit Zinkstaub und Benzol mit Leichtigkeit das bei $268-270^{\circ}$ siedende Diphenyläthan, $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$, liefert, welches seinerseits oxydirt, Benzophenon giebt. Eine Angabe des specifischen Gewichtes ist uns nicht aufgestossen.

Um zwischen den beiden möglichen Formeln zu entscheiden, haben wir mehrfach unser Bromäthylbenzol mit Benzol und Zinkstaub zusammengebracht. Es erfolgt leicht eine stürmische Reaktion, weshalb man zweckmässig das Bromäthylbenzol zu dem Gemisch von Benzol und Zinkstaub hinzufügt und im Uebrigen nach den Vorschriften von Zincke⁷⁾ verfährt. Wir erhielten als Hauptprodukt der Reaktion hochsiedende, blaufluorescirende Oele, und selbst nach viermaliger Fractionirung stellte sich kein constanter Siedepunkt bei $268-270^{\circ}$ (Diphenyläthan) ein. Dagegen destillirte eine relativ grössere Menge leidlich constant bei $287-295^{\circ}$. Dieselbe gab bei der Analyse die Formel C_nH_n :

	Gefunden		Berechnet
C	91.52	92.13	92.31 pCt.
H	8.15	8.33	7.69 »

1) Ann. Chem. Pharm. 156, 240.

2) Bull. soc. chim. 10, 343.

3) Diese Berichte VI, 492.

4) Diese Berichte VII, 1126.

5) Zeitschr. f. Chem. 1871, 130.

6) Diese Berichte VII, 142.

7) Ann. Chem. Pharm. 159, 367; 161, 93.

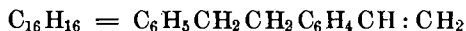
Der zwischen 240 und 270⁰ übergehende Antheil scheint nach der Analyse dieselbe Zusammensetzung zu besitzen, ist aber noch schwach bromhaltig.

Bei der Oxydation dieser beiden Fraktionen wurde stets als fast ausschliessliches Produkt eine wachsweiße, grüne Masse erhalten, ähnlich derjenigen, welche Zincke ¹⁾ als benzoylbenzoësaures Chromoxyd beschrieben hat. Durch successives Auskochen mit Salzsäure und Natronlauge wurde daraus eine Säure erhalten, welche in heissem Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich ist und aus ersterem, sowie aus verdünntem Alkohol in irisirenden, farblosen, länglichen Blättchen krystallisirt, nach vorherigem Erweichen bei 184—186⁰ schmilzt und bei der Analyse Zahlen ergab, welche auf die Formel C₁₅H₁₂O₃ stimmen.

	Gefunden	Berechnet
C	75.41	75.00 pCt.
H	5.42	5.00 »

Benzoësäure und Benzophenon wurden unter den Oxydationsprodukten nicht beobachtet.

Obgleich die sehr geringen Ausbeuten uns eine genauere Untersuchung und vor Allem weitere Analysen nicht gestatteten, glauben wir doch aus den mitgetheilten Resultaten den Schluss ziehen zu dürfen, dass unser Bromäthylbenzol nicht mit dem bereits beschriebenen übereinstimmt und also wohl die β -Constitution, C₆H₅CH₂CH₂Br, besitzt. Ein solches sollte nach der Zincke'schen Reaction zur Bildung des symmetrischen Diphenyläthans (Dibenzyls) führen, welches bei der Oxydation in Benzoësäure übergeht. Die Reaction verläuft aber offenbar in viel complicirter Weise, nämlich wie uns scheint, zum Theil so, dass durch den Zinkstaub aus 1 Molekül Bromäthylbenzol Bromwasserstoff abgespalten wird und das regenerirte Styrol mit einem zweiten Molekül Bromäthylbenzol zu dem Kohlenwasserstoff



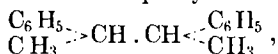
zusammentritt. Ein solcher könnte bei der Oxydation durch Spaltung an Stelle der doppelten Bindung und Verwandlung, einer Gruppe CH₂ in CO die Säure C₁₅H₁₂O₃ liefern. Es ist indess zu bemerken, dass die beobachtete Säure mit der bereits beschriebenen Ketonsäure, C₆H₅CH₂CO C₆H₄CO₂H ²⁾ nicht übereinstimmt.

Weitere Versuche werden zeigen, ob die Formel (1) für unser Bromäthylbenzol die richtige ist. Die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass sich zu gleicher Zeit der Körper (2) in geringer Menge bildet; wengleich wir kein Diphenyläthan, (C₆H₅)₂CH.CH₃,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 367; 161, 93.

²⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1018.

und unter den Oxydationsprodukten kein Benzophenon nachgewiesen haben, so beobachteten wir doch eine höchst geringe Menge eines festen, bei 123° schmelzenden Kohlenwasserstoffs, welcher mit dem aus (2) entstehenden symmetrischen Diphenyldimethyläthan,



(Schmelzpunkt 124° Radziszewsky. 123¹/₂° Engler und Bethge) identisch sein könnte. — Bemerkenswerth ist immerhin, dass beim Zusammentritt von Styrol und Bromwasserstoff das Halogen diesmal nicht oder nur untergeordnet an das weniger Wasserstoff führende Kohlenstoffatom zu treten scheint¹⁾.

¹⁾ Die obigen Versuche wurden in der Hoffnung angestellt, auf synthetischem Wege zu der Basis $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \end{array} \text{CH}_2\text{NH}_2$ (1.4) zu gelangen. Dieselbe wurde bekanntlich von Schmidt und Nasse (Ann. Chem. Pharm. 133, 211) auf sehr mühsamem Weg aus dem Tyrosin durch trockne Destillation gewonnen; wir versuchten, ob es leichter sei, sie aus Tyrosin oder dem salzsauren Salz durch Destillation im Vacuum zu erhalten, jedoch mit negativem Erfolg. Die Darstellung aus *p*-Amidobenzylcyanid durch Diazotirung, Bildung des Thiamids und Reduktion des letzteren gelingt ebenfalls nicht; schon die Diazotirung führt nicht zu einem Oxybenzylcyanid. Wir hofften dann *p*-Oxybenzylcyanid aus *p*-Oxybenzylchlorid zu gewinnen, aber letztere Substanz ist uns trotz vielfacher Bemühung nicht zugänglich geworden; weder beim Chloriren des Acetyl- oder Aethylparakresols in der Siedehitze, noch durch Reduktion u. s. w. des *p*-Nitrobenzylchlorids oder *p*-Nitrobenzylacetats — Versuche, die Hr. Friese unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt hat — noch endlich aus *p*-Oxybenzylalkohol, dessen Gewinnung aus dem Aldehyd sich beträchtlich grössere Schwierigkeiten in den Weg stellen, als man nach den vorliegenden Angaben erwarten sollte.

Es ist uns deshalb auch nicht möglich geworden, die von dem einen von uns und Hrn. G. Bender in Aussicht gestellten Versuche der Synthese des Tyrosins aus *p*-Oxybenzylchlorid auszuführen.

Noch sei erwähnt, dass sich durch Erhitzen des Tyrosins mit bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure auf 260° oder mit analoger Bromwasserstoffsäure auf 240° eine Spaltung nicht bewirken liess. Das sämmtliche angewandte Tyrosin wurde durch mehrfach wiederholtes Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen mit Wasser, Abfiltriren des ausgeschiedenen Tyrosins, erneutes Eindampfen u. s. f. wiedergewonnen. Die Mutterlauge enthielt etwas Ammoniak, was sich indess aus dem Umstand erklärt, dass das nach den üblichen Methoden gereinigte Tyrosin hartnäckig geringe Mengen Ammoniak zurückhält, welche bei einer direkten Bestimmung sich zu 0.19 pCt. ergaben. Auffallend erscheint unter diesen Umständen die Angabe Hüfner's, dass Jodwasserstoff bereits bei 150° das Tyrosin unter Ammoniakabspaltung zerlege.

Die mittlerweile durch Erlenmeyer bewerkstelligte schöne Synthese des Tyrosins hat uns bewogen, unsere Versuche nicht weiter fortzusetzen.