

Zur Kenntnis der Phenylitakonsäure

von

Josef Hecht.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1903.)

Die Phenylitakonsäure wurde zuerst von Fittig und Jayne¹ dargestellt. Nach ihrer Methode, welche, von bernsteinsaurem Natrium ausgehend, durch Kondensation mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid zu der Phenylparakonsäure und von deren Ester zu der Phenylitakonsäure gelangt, ist nur eine unbefriedigende Ausbeute zu erzielen. Noch ungünstiger gestaltet sich die Gewinnung nach Stobbe und Klöppel.² Diese kondensieren Bernsteinsäureester (eine Molekel) mit Benzaldehyd (zwei Molekel) durch Einwirkung von Natriumäthylat in absolut-ätherischer Lösung. Die Aufarbeitung ist langwierig. Als Hauptprodukt wird eine bei 203° schmelzende Säure gewonnen; über die Ausbeute an Phenylitakonsäure wird nichts berichtet. Fittig und Brooke,³ die nach dieser Methode arbeiteten, gelang es trotz mehrfacher Versuche nicht, höhere Ausbeuten als 7% der Theorie zu erzielen; sie erklären daher die alte Methode als die noch immer bessere.

Im folgenden beschreibe ich ein abgeändertes Verfahren zur Kondensation von Bernsteinsäureester mit Benzaldehyd durch Natriumäthylat, welches nicht nur eine bessere Ausbeute an Phenylitakonsäure, sondern auch eine wesentliche

¹ Annalen der Chemie, 256, 68 (1890).

² Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 27, 2407 (1894).

³ Annalen der Chemie, 305, 50 (1899).

Ersparnis an Arbeit gewährt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Darstellung in alkoholischer Lösung ohne besondere Vorsicht geschehen kann, wodurch zeitraubende Operationen, z. B. die Darstellung von alkoholfreiem Natriumäthylat wegfällen.¹ Ferner wurde durch die Verwendung von nur einer Molekel Benzaldehyd für eine Molekel Bernsteinsäureester die Bildung der bei 203° schmelzenden Säure zurückgedrängt.

In einem geräumigen Kolben, der 550 cm^3 absoluten Alkohol enthielt, löste ich unter tunlichstem Wasserabschluß 57 g Na (2·5 Molekel). Durch das Kühlerrohr trug ich nach dem Erkalten der Äthylatlösung ein Gemisch von 150 g frisch destilliertem Bernsteinsäureester (eine Molekel) und 92 g Benzaldehyd (eine Molekel) im Laufe einer halben Stunde in kleinen Partien ein. Um allzu starke Erwärmung zu vermeiden, wurde von Zeit zu Zeit von außen mit kaltem Wasser gekühlt oder im Zusatze der Mischung innegehalten. Die mit der Äthylatlösung in Berührung kommenden Tropfen des Gemisches wurden unter Gelbfärbung fest, so daß das Reaktionssystem gegen Ende des Zusatzes breiige Konsistenz annahm und sich gelb bis braun färbte. Um die Reaktion zu beenden, insbesondere noch vorhandenen Ester zu verseifen, wurde noch drei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf ein Teil des Alkohols unter nach und nach erfolgendem Ersatze durch Wasser abdestilliert und das Gemisch erkalten gelassen.

Von der dem angewendeten Natrium äquivalenten Menge Schwefelsäure wurde anfangs nur so viel zugegeben, daß eben ölige Ausscheidung eintrat. Diese kleine Partie wurde durch Äther abgetrennt. Hiedurch wurden Verunreinigungen entfernt, die bei Vorversuchen die Reinigung der Phenylitakonsäure sehr erschwert hatten. Nun wurde der restliche Teil der Schwefelsäure zugesetzt und die in festem Zustande sich abscheidende, gelb gefärbte Phenylitakonsäure ausgeäthert. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 80 g. Dieses wurde mit Benzol ausgekocht. Hierauf wurde einmal mit Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert. So erhielt ich die Säure rein weiß in zu

¹ Vielleicht ist die Anwendung alkoholischer Lösung auch für andere Kondensationen dieser Art brauchbar.

farrenkrautartigen Gebilden angeordneten, kleinen Nadelchen vom Schmelzpunkte 172° (unter Zersetzung), wie von Fittig zuerst angegeben. Aus den Benzolmutterlaugen krystallisierten noch weitere Mengen Phenylitakonsäure aus. Bei Umkrystallisation dieser Anteile aus Wasser blieb eine geringe Menge ungelöst, die den Schmelzpunkt 203° zeigte. Also auch hier entstand die von Stobbe und Klöppel¹ sowohl als auch von Fittig und Brooke² erwähnte Säure, aber nur in äußerst geringer Menge. Die ohne besondere Sorgfalt erzielte Ausbeute an reiner Phenylitakonsäure betrug 52 g, das sind 29.3% der theoretischen Menge.

Phenylitakonsäuredimethylester.

Von den Estern der Phenylitakonsäure ist nur der von Leoni³ dargestellte Äthylester bekannt. Zu dem weiter unten beschriebenen Versuche über die Additionsfähigkeit der Phenylitakonsäure für Blausäure benützte ich den bisher unbekanntenen Methylester.

30 g Phenylitakonsäure wurden in 150 cm^3 absolutem Methylalkohol gelöst und bei Zimmertemperatur trockenes HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach zwölfstündigem Stehen wurde in Eiswasser gegossen und der sich ölig abscheidende Ester im Scheidetrichter mit Äther von der wässerigen Lösung getrennt. Der Ätherauszug wurde zur Entfernung saurer Anteile mit NaHCO_3 -Lösung geschüttelt, dann über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert. Der zurückbleibende Ester konnte weder in einem Kältegemisch (-20°) noch durch Reinigungsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln fest erhalten werden. Der Ester destillierte bei vermindertem Druck innerhalb 4° vollkommen über. HCl-haltige Additionsprodukte, wie sie Leoni bei Darstellung des Äthylesters bemerkt, waren nicht vorhanden. Die nach dem Ansäuern aus der NaHCO_3 -Lösung in sehr geringer Menge durch Ausäthern erhaltenen sauren Anteile

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 27, 2407 (1894).

² Annalen der Chemie, 305, 50 (1899).

³ Annalen der Chemie, 256, 65 (1890).

waren ölig. Die Ausbeute an Neutralester war eine fast quantitative.

Der Dimethylester der Phenylitakonsäure ist ein dickflüssiges Öl, hat schwach aromatischen, angenehmen Geruch, ist mit Benzol, Alkohol, Äther, Aceton in jedem Verhältnis mischbar, in Wasser unlöslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. In Ligroin ist er nur wenig löslich. Bei 19 *mm* Druck besitzt er den Siedepunkt 186° C.

Die Methoxylbestimmung ergab für 0·2053 *g* Ester 0·4128 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₃H₁₄O₄</u>	Gefunden
OCH ₃	26·50	26·57

Einwirkung von Cyankalium auf Phenylitakonsäuredimethylester.

Bredt und Kallen¹ zeigten, daß Benzalmalonsäureester, Cumarin und Allantolacton befähigt sind, Blausäure zu addieren; ein ähnlicher Fall wurde schon früher von Claus² beobachtet, der bei Einwirkung von KCN auf Allyljodid auch eine teilweise Addition von HCN konstatiert. Dagegen ist es bis nun nicht gelungen, Blausäure an Zimmtsäure, Fumar- oder Maleinsäure anzulagern.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist Phenylitakonsäure dieser Reaktion fähig, was durch Gewinnung einer Tricarbonsäure (Phenyltricarballysäure) erwiesen wurde.

25 *g* Phenylitakonsäuredimethylester wurden in 150 *cm*³ Alkohol gelöst, mit 14·5 *g* KCN in 60 *cm*³ Wasser versetzt, was schon bei Zusatz der ersten Tropfen Gelbfärbung hervorrief. Nach längerem Erwärmen auf dem Dampfbade und mehrtägigem Stehenlassen wurde die Phenylitakonsäure in ganz reinem Zustande mit dem neuerdings von Fittig³ korrigierten Schmelzpunkt 180° (unter Zersetzung) zurückgewonnen. Der

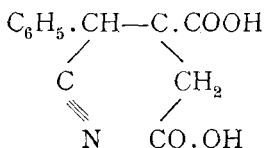
¹ Annalen der Chemie, 293, 38 (1896).

² Ebenda, 191, 33 (1878).

³ Ebenda, 305, 19 (1899).

Versuch wurde wiederholt, doch wurde diesmal zwei Stunden mit Rückflußkühlung gekocht. Da nach dem Erkalten alles in Lösung blieb, wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Äther hinterließ 4 g eines Öls, das zum Teil aus unverändertem Phenylitakonsäureester bestand, aber auch den Ester der Nitrilsäure enthalten haben muß, da die Verseifung mit Kalilauge neben Phenylitakonsäure auch die unten beschriebene Tricarbonsäure ergab.

Die wässrige Lösung wurde angesäuert und abermals mit Äther ausgeschüttelt. Der Auszug zeigte stark gelbgrüne Fluoreszenz. Das daraus zurückbleibende Öl, zirka 20 g, konnte weder durch Abkühlung auf -20°C ., durch Umkrystallisationsversuche, noch durch längeres Stehen im Vakuum über konzentrierter H_2SO_4 fest erhalten werden. Auch durch das Ca-Salz gelang es nicht, eine Reinigung zu erzielen; bei den Versuchen dieses aus heißem Wasser umzukrystallisieren trat jedesmal ölige Abscheidung von pyridinähnlichem Geruche ein. In der Tat läßt die Formel der zu erwartenden Nitrilsäure



die Bildung von Pyridinabkömmlingen als möglich erscheinen. Aus Zeitmangel wurde diese interessante Erscheinung nicht weiter verfolgt,¹ sondern das Produkt verseift. Hiedurch entstand die

α -Phenyltricarballsäure (α -Phenylpropan- $\alpha\beta\gamma$ -tricarbonsäure).

Es wurde mit Kalilauge auf dem Wasserbade mehrmals zur Trockenheit eingedampft, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden war. Nach dem Ansäuern mit HCl fiel zunächst unveränderte Phenylitakonsäure aus (8 g); im Filtrat

¹ Zur Untersuchung dieser Reaktion dürfte es vorteilhaft sein, von der Phenylparakonsäure auszugehen.

befanden sich 11 g einer in Wasser leicht löslichen Säure, die sich nur schwierig ausäthern ließ. Der Äther hinterließ ein Öl, das im Vakuum sofort erstarrte. Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes war sehr unscharf. Bei 100° begann Zersetzung, was ein Schmelzen der Substanz zur Folge hatte. Bei 130° wurde die Zersetzung lebhafter. Durch Umkrystallisation aus Äther-Petroläther konnte keine analysenreine Substanz gewonnen werden. Dagegen gelang die Reinigung durch mehrmalige Umkrystallisation aus warmem Wasser. Die Säure krystallisiert in durchsichtigen kurzen Prismen mit einer Molekel Krystallwasser. Sie zeigt bei raschem Erhitzen den Schmelzpunkt 110° C., bei 125° C. tritt starke Zersetzung ein.

Die Verbrennung ergab für 0·2015 g lufttrockene Säure 0·3952 g CO₂ und 0·0926 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₁₂O₆·H₂O</u>	Gefunden
C	53·31	53·48
H	5·22	5·14

Im Vakuum über H₂SO₄ gibt die Substanz selbst in fein gepulvertem Zustande das Krystallwasser nur langsam und unvollkommen ab.

Die Titration mit KOH vom Gehalte 0·00582 g KOH in 1 cm³ ergab für 0·2503 g lufttrockene Säure einen Verbrauch von 26·7 cm³, das sind 0·1553 g KOH.

Für 100 Teile:

	Berechnet	Gefunden
KOH	<u>62·37</u>	<u>62·09</u>

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurden 0·3689 g lufttrockene Säure drei Tage hindurch im Wassertrockenschrank auf 100° C. erwärmt, nach welcher Zeit das Gewicht konstant blieb. Die Gewichtsabnahme betrug 0·0224 g.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₁₂O₆·H₂O</u>	Gefunden
Krystallwasser	<u>6·67</u>	<u>6·07</u>

Nach dem Trocknen wurde die Säure noch einmal titriert. 0·2490 g Säure erforderten 27·6 cm^3 Lauge vom Gehalt 0·00582 g KOH pro 1 cm^3 , das sind 0·1606 g KOH.

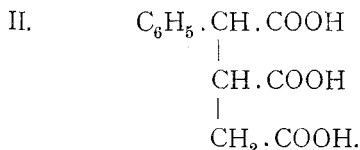
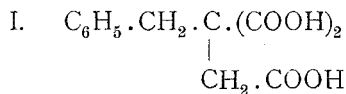
Für 100 Teile:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6$	Gefunden
KOH.....	66·8	64·5

Es scheint durch die Abgabe des Krystallwassers auch geringe Abspaltung von CO_2 eingetreten zu sein. Für die so entstehende Dicarbonsäure wären 53·85% KOH zur Absättigung erforderlich, daher ist die Tricarbonsäure durch die Abgabe des Krystallwassers nur zum geringen Teil zersetzt worden.

Die Säure wurde auf ihr Verhalten gegen Metallsalze geprüft. In einer mit Kali neutralisierten Lösung desselben ergaben Ca-, Ba-, Sr-Salze krystallinische weiße Fällungen, Fe und Fe-Verbindungen zeigten flockige Trübung, Hg-Verbindungen wurden nicht gefällt, $AgNO_3$ verursachte einen dichten weißen Niederschlag.

Über die Konstitution dieser Säure besteht kein Zweifel. Die Anlagerung von HCN an Phenylitakonsäure könnte nach zwei Richtungen verlaufen. Darauf folgende Verseifung der entstehenden Nitrile zu der entsprechenden Tricarbonsäure würde die beiden folgenden Säuren ergeben:



Die Säure I (Benzyläthantricarbonsäure) ist von Fittig und Röders¹ dargestellt und durch den Schmelzpunkt 160°

¹ Annalen der Chemie, 256, 88 (1890).

sowie durch die Eigenschaft, ohne Krystallwasser zu krystallisieren, genügend von der hier beschriebenen Säure unterschieden. Dieser kann also nur die Formel II der α -Phenyltricarballysäure zukommen, wofür ja auch der analoge Verlauf der Anlagerung von HCN an Benzalmalonsäureester spricht.

Zusammenfassung.

Die Darstellung der Phenylitakonsäure wurde wesentlich vereinfacht und dabei eine bessere Ausbeute erzielt. Es wurde konstatiert, daß Phenylitakonsäure die Fähigkeit besitzt, Blausäure zu addieren. Durch Anlagerung von Blausäure an ihren bisher unbekanntem Dimethylester wurde eine neue Säure (Phenyltricarballysäure) gewonnen.

Hier sei es mir auch gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Wegscheider, für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und die mir erteilten wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.
