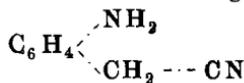
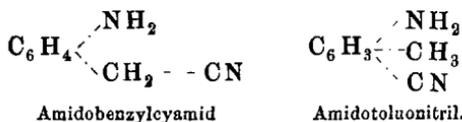


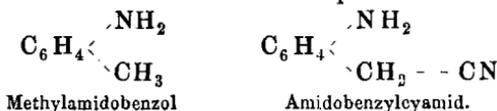
Zum Schlusse erlaube ich mir nur noch die Bemerkung, dass die von mir dargestellte Base, für welche ich den Namen Amidobenzylcyanid vorschlage, als ein Benzolabkömmling mit zwei Seitenketten



ein Glied einer homologen Reihe bildet, welche sich von den von Hrn. Prof. Hofmann in die Wissenschaft eingeführten amidirten Nitrilen durch die verschiedene Anlagerung des Cyanrestes unterscheidet; demnach ein Isomeres mit der aus der Toluylsäure darzustellenden Base bildet:



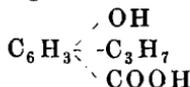
Dass das Amidobenzylcyanid auch als Toluidin aufgefasst werden kann, in welchem ein Methylwasserstoffatom durch Cyan ersetzt ist, ist nach der rationellen Formel dieses Körpers mit einbegriffen:



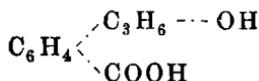
138. Ed. Czumpelik: Ueber einige Derivate der Cuminsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn. Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei der letzten Naturforscher-Versammlung zu Innsbruck hatte bereits Hr. Prof. Kekule über eine von mir dargestellte Oxysäure gesprochen, über welchen Gegenstand ich kurz darauf der KK. Akademie in Wien eine Notiz eingereicht habe. Diese von mir aus der Cuminsäure dargestellte Oxysäure ist nach ihrer chemischen Constitution von der Oxysäure Cahours*), welche dieser Chemiker aus Cuminaminsäure mit Stickoxydgas erhalten hatte, ganz verschieden. Die Oxysäure Cahours ist unbedingt als ein carboxylirtes Thymol



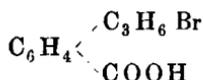
aufzufassen, während der von mir dargestellten Oxysäure ihrer Genesis nach die rationelle Formel



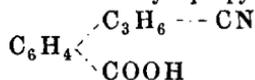
*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX., 20.

zukommt, sie daher als Oxypropylphenylameisensäure erscheint. Diese Oxypropylphenylameisensäure erscheint daher als ein Glied einer Reihe von aromatischen, zweiatomig einbasischen Säuren, welche die wirklichen correspondirenden Verbindungen der Milchsäuregruppe bilden; denn sie enthält, wie Kekule zuerst in seinen Untersuchungen über Glycolsäure und Milchsäure gezeigt hat, zwei Wasserreste, von denen der eine an mit Sauerstoff gebundenem Kohlenstoff hängt und demnach dem Wasserreste der Säuren entspricht, während das andere Hydroxyl nur an Kohlenstoff und Wasserstoff angekettet ist und daher dem Hydroxyl der Alkohole gleichkommt; kurz, der chemische Charakter dieser Säure wird klar definirt, wenn man sie als einen Benzolabkömmling mit zwei Seitenketten auffasst, von denen die eine ein Alkohol, die andere eine Säure ist.

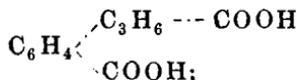
Ich habe das Studium der Derivate der Cuminsäure weiter fortgesetzt und war vor allem anderen darauf bedacht, aus der Cuminsäure die gebromte Cuminsäure zu erhalten, weil dieselbe mir als Ausgangspunkt mehrerer anderen Verbindungen dienen sollte. So sollte die Einwirkung dieser gebromten Säure, welche ihrer Constitution nach



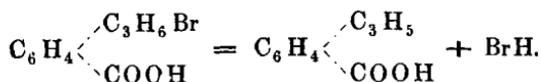
ist und für welche ich den Namen Brompropylphenylameisensäure vorschlage, auf Ammoniak das dem Glycocolle entsprechende aromatische Alanin liefern; ebenso lag es in meiner Absicht, durch Einwirkung von Cyankalium eine Cyanpropylphenylameisensäure



zu erhalten, welche durch die Reaction auf alkoholische Kalilösung die Dicarbonsäure



folglich eine propylirte Phtalsäure geben sollte, und endlich deutete die Theorie die Möglichkeit an, dass in der bromhaltigen Säure selbst durch Abspaltung von Bromwasserstoff eine dichtere Bindung der Kohlenstoffatome eintreten, demnach eine wasserstoffärmere Säure gebildet werden könnte:



Ich stieß bei der Darstellung der gebromten Säure auf nicht erwartete Schwierigkeiten, so zwar, dass es mir trotz vieler abgeänderter Versuche bis jetzt nicht gelingen wollte, die Brompropylphenyl-

ameisensäure rein zu erhalten. So gaben mehrere bei dem Schmelzpunkte der Cuminsäure erhaltenen Bromproducte einen variablen Procentgehalt von 14,61 pCt., 16,40 pCt. Brom, während die Theorie 32,93 pCt. Brom fordert.

Ich dachte auf Grundlage der Erfahrungen, die Beilstein bei der Halogenisirung aromatischer Kohlenwasserstoffe gemacht hatte, bessere Resultate zu erzielen, indem ich die Bromirung der Cuminsäure bei ihrem Siedepunkte vornahm. Die Analyse ergab ein der Voraussetzung ganz entgegengesetztes Resultat, indem durch diese Operation der Bromgehalt bis auf 5,88 pCt. herabgedrückt wurde, obgleich, wie selbstverständlich, immer nur mit berechneten Quantitäten der Reactions-Substanzen gearbeitet wurde.

Ich versuchte es nun weiter, die Cuminsäure in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform zu lösen und bei einer Temperatur von 30—40° C. langsam die abgewogene Menge Brom aus einem Tropfgefäße zufließen zu lassen. Die verschiedenen Brombestimmungen von mehreren Operationen ergaben 13,62, 16,24, 16,46 pCt. an Bromgehalt. Diese Resultate deuten daher schon auf die geringe Beständigkeit der gebromten Säure und in dem geringen Bromgehalte des bei dem Siedepunkte der Cuminsäure erhaltenen Bromproductes liegt offenbar der Schlüssel zu diesem eigenthümlichen Verhalten.

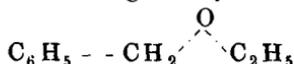
In der letzten Zeit glaube ich eine Reaction gewählt zu haben, welche es mir ermöglichen dürfte, die bromhaltige Säure rein zu erhalten und so eine correcte Methode für die Darstellung der von mir erwähnten Verbindungen zu haben. Ich habe nämlich Cuminsäure in einem Glasrohre mit rauchender Bromwasserstoffsäure und der erforderlichen Menge Brom eingeschmolzen und auf 120° C. im Luftbade erhitzt. Nach zwei Stunden wurde die Operation unterbrochen, die Röhre nach dem Erkalten geöffnet, wobei Ströme von Bromwasserstoffsäure entweichen und das gebromte Product aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die erhaltene Säure hat die Eigenschaft, durch Effloresciren am Rande des Gefäßes in sehr schönen dendritischen Krystallen anzuschließen, welche bei der Analyse einen Bromgehalt von 24,25 pCt. zeigten.

Bei dieser Gelegenheit möge es mir auch gestattet sein, einer Erscheinung zu erwähnen, welche ich bei der jetzigen Darstellung der Oxypropylphenylameisensäure zu beobachten Gelegenheit hatte. Das Verfahren, welches ich in diesem Jahre gegen das frühere einschlug, wich nur darin ab, dass ich in einem Kolben mit verkehrtem Kühler die gebromte Cuminsäure eine längere Zeit mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung, aus absolutem Alkohol bereitet, gekocht habe. Wiederholte Analysen mit der so dargestellten Substanz gaben folgende Resultate:

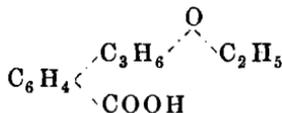
- I. 0,2245 Grm. Substanz gaben 0,5710 Grm. C O₂ und 0,1502 Grm H₂ O, entsprechend 69,36 pCt. C. und 7,42 pCt. H;

- II. 0,2642 Grm. Substanz gaben 0,6729 Grm. CO₂ und 0,1774 Grm. H₂O, entsprechend 69,47 pCt. C. und 7,463 pCt. H;
 III. 0,351 Grm. Substanz gaben 0,8884 Grm. CO₂ und 0,2190 Grm. H₂O, entsprechend 69,04 pCt. C. und 6,933 pCt. H;
 IV. 0,2055 Grm. Substanz gaben 0,5244 Grm. CO₂ und 0,1294 Grm. H₂O, entsprechend 69,58 pCt. C. und 6,997 pCt. H

Die Theorie fordert für die Formel C₁₀H₁₂O₃ einen Procentgehalt von 66,68 pCt. Kohlenstoff und 6,66 pCt. Wasserstoff, und es weichen daher diese Analysen um ein Bedeutendes von der theoretischen Menge ab. Bedenkt man übrigens die Thatsache, dass Benzylchlorid mit alkoholischer Kalilauge Benzyläthoxy



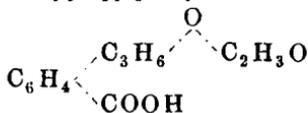
gibt und ebenso Monochloressigsäure mit Kalium- oder Natriumalkoholat Aethylglycolsäure liefert, aus welcher das Alkoholradical durch Alkalien nicht verdrängt werden kann, so muss man um so eher einräumen, dass die leicht zersetzbare Brompropylphenylameisensäure mit alkoholischer Kalilösung Aethoxypropylphenylameisensäure wird zu erzeugen im Stande sein. Von dieser Idee ausgehend, nähern sich meine Analysen den theoretischen Werthen:



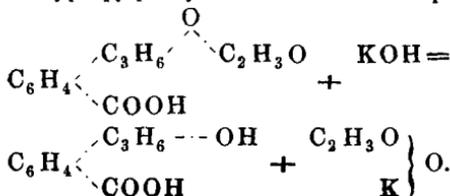
Aethoxypropylphenylameisensäure.

	Theorie	Versuch
C ₁₂ . . . 144 . . .	69,23 . . .	69,36,—69,47—69,04—69,6,
H ₁₆ . . . 16 . . .	7,69 . . .	7,42,— 7,46— 6,93— 6,99,
O ₃ . . . 48 . . .	23,08 . . .	— — — —
	208	100,00.

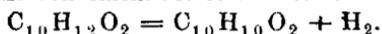
Um übrigens hier Klarheit zu schaffen, werde ich die gebromte Säure auf eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kali einwirken lassen, um so die Acetoxypromylphenylameisensäure



zu erhalten, welche sich wohl voraussichtlich mit Kalilauge in essigsaures Kali und Oxypropylphenylameisensäure wird spalten lassen:



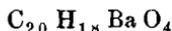
Wie aus dem früher erwähnten Verhalten der gebromten Säure zu ersehen ist, zeichnet sich dieselbe durch ihre geringe Beständigkeit aus, welche mögliche Erscheinung hervorgegangen durch eine dichtere Bindung der Kohlenstoffatome im Propylreste, die Theorie ins Auge gefasst hatte. Diese Voraussetzung wurde auch durch den Versuch bestätigt. Bei dem Erhitzen der bromhaltigen Säure im Kohlensäurestrome zeigte es sich, dass dieselbe mit Leichtigkeit ihren Bromgehalt als Bromwasserstoff abgibt und die zurückbleibende Säure nur Spuren von Brom enthält. Es wurde die auf diese Art erhaltene neue Säure aus kochendem Wasser mehrmals umkrystallisiert und hierauf in das Barytsalz verwandelt. Offenbar ist diese neue Säure, für welche ich den Namen Allylphenylameisensäure vorschlage, aus der Cuminsäure durch Verlust von einem Molecül Wasserstoff hervorgegangen:



Zur Analyse wurde das Barytsalz verwendet:

- I. 0,5893 Grm. Substanz gaben bei dem Erhitzen auf 112—120° C. 0,019 Grm. Wasser ab; demnach gaben 0,5803 Grm. Substanz 1,0876 Grm. CO₂ und 0,2165 Grm. H₂O, entsprechend 52,04 pCt. C und 4,217 pCt. H;
- II. 0,4845 Grm. Substanz gaben 0,9285 Grm. CO₂ und 0,1784 Grm. H₂O, entsprechend 52,26 pCt. C und 4,092 pCt.

Die Formel



verlangt 52,24 pCt. C und 3,91 pCt. H.

Eine Barytbestimmung gab 29,63 pCt. Barium; die Theorie fordert für die obige Formel 29,9 pCt. an Barium.

Die bei dem Trocknen abgegebene Wassermenge beträgt 3,225 pCt.; der Formel



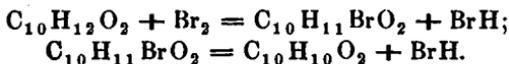
entspricht ein Wassergehalt von 3,778 pCt.

Ich erlaube mir noch die Bemerkung zu machen, dass auf dieselbe Erscheinung auch Glaser*) kam, als er Brom auf Hydrozimmtsäure bei einer Temperatur von 160° C. einwirken[†] liess, um eine der Monobromphenylpropionsäure isomere Säure zu erhalten. Nach der Bromirung war die erhaltene Säure bromfrei und es wurde daher die Hydrozimmtsäure unter Bildung von zwei Molecülen Bromwasserstoffsäure in Zimmtsäure verwandelt. Ebenso hatte dieser Chemiker an der von ihm dargestellten Phenylbrompropionsäure**) eine äusserst unbeständige Verbindung gefunden, die bereits bei 130° C. sich in Bromwasserstoff und Zimmtsäure spaltet. Offenbar tritt hier bei der Cuminsäure ein analoger Fall auf, welcher zuerst durch Substitution

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLIII., 345.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLVII., 96.

von einem Atom Wasserstoff gegen ein Atom Brom in Brompropylphenylameisensäure übergeht, die dann wieder unter Abspaltung von einem Molecül Bromwasserstoffsäure die Allylphenylameisensäure bildet:



139. Ed. Czumpelik: Zur chemischen Geschichte des α Cymols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Bonn. Eingegangen am 9. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Das α Cymol kommt meistens in Begleitung des Cuminols, des Aldehyds der Cuminsäure vor; so fanden es Gerhardt und Cahours in dem Oele von *Cuminum Cyminum* und Trapp in dem Oele von *Cicutavivosa* und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass das Cuminol durch einen Oxydationsprocess aus dem Cymol hervorgegangen ist.

Wir verdanken nun Cannizzaro die bekannten allgemeinen Methoden zur Darstellung aromatischer Alkohole; andererseits zeigte dieser Forscher*) dass aus Benzylalkohol mit Kalilauge leicht Toluol regenerirt wird, während Kraut**) ebenfalls unter denselben Bedingungen die Bildung des Cymols aus dem Cuminalkohol beobachtet hatte. Dieses chemische Verhalten des Cuminalkohols resp. des Cuminols, andererseits das erwähnte natürliche Vorkommen des Cymols in Gesellschaft mit Cuminol brachten mich auf die Idee, die Darstellung der Derivate des Cymols aus diesem Kohlenwasserstoff zu versuchen.

Bekanntlich hat Siveking***) bei dem Einleiten von Chlor oder dem Zusatz von Brom zu Wasser, auf welchem Cymol schwimmt, directe Verbindungen dieser Haloide mit Cymol von der Formel



erhalten, welche wasserhelle ölige Flüssigkeiten sind, die sich nicht im Wasser, schwierig im Weingeist lösen. Bei dem Aufbewahren zersetzen sich diese Verbindungen unter Entwicklung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure; ebenso wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung der Bromverbindung alles Brom unter Bildung einer dem Cymol höchst ähnlichen Substanz entzogen, für welche Siveking die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ für wahrscheinlich hält. Diesen Angaben widerspricht Fittig†) geradezu. Aus seinen Untersuchungen geht hervor, dass das α Cymol sich nicht direct mit zwei Atomen Brom verbindet. Es bildet sich vielmehr ein schweres, öliges, weder für

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XC., 252.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII., 66.

***) Jahresber. 1858, 426, Anmerk.

†) Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 289.