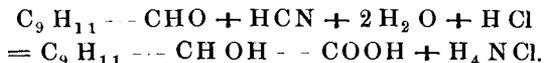


339. Alfred Raab: Ueber einige Derivate des Cuminaldehyds.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXI; vorgetragen vom Verfasser.)

Von den Homologen des Bittermandelöls ist der Cuminaldehyd noch sehr wenig untersucht; es schien deshalb von Interesse, das Verhalten desselben gegen verschiedene Agentien einem Studium zu unterwerfen. Ich stellte mir den Aldehyd nach Bertagnini's Methode aus dem Römischen Kümmelöle dar. Den Siedepunkt desselben, der bei 236° angegeben ist, fand ich bei 230°; die Analyse gab genau die theoretischen Zahlen. Zunächst suchte ich, ähnlich wie Winkler und Liebig die Mandelsäure aus dem Bittermandelöl gewinnen, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf den Aldehyd die der Mandelsäure homologe Säure der Cuminreihe zu erhalten, und erfolgte auch die Bildung derselben nach der Gleichung

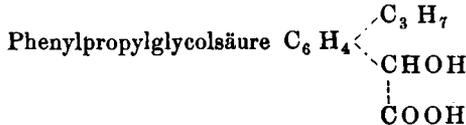


Zuerst wurde nach der von Naquet und Longuinine¹⁾ gegebenen Vorschrift zur Darstellung der Phenylglycolsäure gearbeitet, nach welcher 50 pCt. des angewendeten Benzaldehyds als Säure gewonnen werden sollen. Darnach wird der Aldehyd in viel Wasser gelöst, mit überschüssiger Blausäure und Salzsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler 30 Stunden lang gekocht und der Kolbeninhalt vollständig zur Trockne abgedampft. Durch Behandeln des Rückstandes mit Aether wird die gebildete Säure nebst unzersetztem Benzaldehyd und etwas Benzoësäure dem zurückbleibenden Salmiak entzogen und nach dem Verdunsten des Aethers die in Wasser leicht lösliche Phenylglycolsäure ausgezogen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Ich behandelte den Cuminaldehyd in derselben Weise, erhielt aber nach 30stündigem Kochen keine Spur Säure, und als ich die Operation auf 8 Tage ausdehnte, so wenig davon, dass ich auf diesem Wege kaum zum Ziele gelangen konnte. Ein Versuch im geschlossenen Rohre, welches auf 100° und noch höher erhitzt wurde, gab keine besseren Resultate. Ich versetzte nun den Cuminaldehyd mit der nöthigen Menge Blausäure und Salzsäure, löste in verdünntem Alkohol und erhitzte die Lösung im geschlossenen Rohre 15 Stunden lang auf 120—130°. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, die Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt und dann von dem vorhandenen Cuminaldehyd, der stets stark gebräunt und theilweise in eine harzige Masse übergegangen war, abfiltrirt. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen und

¹⁾ Naquet und Longuinine, Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 299.

die nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende Masse mit verdünntem Ammoniak aufgenommen, das überschüssige Ammoniak verjagt und die Säure mit Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz wurde mit Aetheralkohol gewaschen und durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die Säure erhalten, welche man durch Umkrystallisiren reinigen und durch Auflösen in kaltem Wasser leicht von ebenfalls gebildeter Cuminsäure trennen kann. Die Ausbeute ist ausserordentlich gering und bedurfte es nicht unerheblichen Aufwands an Zeit und Material, um einige Gramm der reinen Säure zu erhalten. Dieselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt sie in kleinen weissen Nadeln, die bei 158° schmelzen. Die Analyse ergab 68.12 pCt. C und 7.3 pCt. H, während die Theorie 68.05 pCt. C und 7.21 pCt. H verlangt.

Die synthetische Darstellung der Säure aus dem Cuminaldehyd



angesprochen werden.

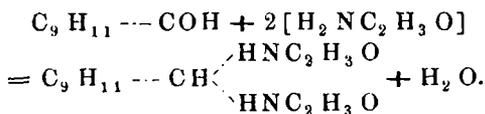
Das Bariumsalz $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Zersetzung von kohlen saurem Barium mittelst der Säure erhalten. Es löst sich in kochendem Wasser ziemlich leicht und krystallisirt aus der Lösung in kleinen rhombischen Tafeln, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Bariumsalz verlor bei 120—130° getrocknet 11.73 pCt. Wasser, während der Formel $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ 12.1 pCt. entsprechen. Das trockne Salz enthielt 26.07 Ba; die Theorie verlangt 26.19.

Das Silbersalz versuchte ich zuerst aus dem Ammoniumsalze zu gewinnen, doch schwärzte es sich, auf diese Weise dargestellt, sofort. Ich erhielt es indessen durch Versetzen einer verdünnten Bariumsalzlösung mit Silbernitrat; es krystallisirte langsam in feinen, zu dreieckigen Sternen vereinigten Nadelchen aus, die sich beim Trocknen gelb färbten. Die Analyse ergab einen Gehalt von 35.95 pCt. Ag. Die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{AgO}_3$ verlangt 35.88 pCt. Ag.

Das Bleisalz, erhalten durch Zersetzen des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat, bildet einen weissen, in Wasser fast unlöslichen krystallinischen Niederschlag. Die Formel $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Pb}$ verlangt 34.91 pCt. Pb, gefunden wurden 34.58 pCt. Pb.

Strecker und Roth ¹⁾ erhielten durch Einwirkung von primären Amidon auf Benzaldehyd krystallisirte Verbindungen, deren Homologie sich auch in der Cumineihe darstellen lassen.

Cuminyldiacetimid entsteht durch Vereinigung von 2 Mol. Acetamid mit 1 Mol. Cuminaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser.



Die Mischung wurde in einer Retorte mit aufsteigendem Halse 4—5 Stunden im Paraffinbade auf 170—180° erhitzt, wobei sie sich dunkelbraun färbte. Am Schlusse der Operation wurde die Retorte abwärts gerichtet und das gebildete Wasser mit etwas Cuminol überdestillirt. Der beim Abkühlen krystallinisch erstarrte Rückstand wurde mit kochendem Wasser ausgezogen; das Filtrat liess beim Erkalten ein Haufwerk kleiner seideglänzender weisser Nadeln fallen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Die Ausbeute beträgt nur etwa 7 pCt. des angewendeten Cuminaldehyds; das Hauptproduct besteht aus harzartigen Massen, aus denen durch Destillation mit Wasserdämpfen noch etwas Cuminaldehyd gewonnen werden kann.

Der neue Körper ist in kaltem Wasser schwer, leicht in kochendem Wasser, ebenso in Alkohol löslich, etwas schwieriger in Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei 212°. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, zersetzt er sich in Cuminol, welches überdestillirt, während Chlorammonium zurückbleibt. Alkalien wirken auch beim Erhitzen nicht darauf ein.

Die Analyse lieferte die der Theorie entsprechenden Zahlen:

berechnet	C 67.74 pCt.	H 8.07 pCt.	N 11.29 pCt.
gefunden	C 68.03	- H 8.15	- N 11.53

Cuminyldibenzimid. Durch Einwirkung von 2 Mol. Benzamid auf 1 Mol. Cuminaldehyd unter den oben angegebenen Bedingungen erhielt ich eine braune Masse, der ich durch Behandlung mit Aether die harzigen Producte entzog. Der Rückstand wurde in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich weisse, seideglänzende Nadeln aus, die, durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt, bei 224° schmolzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem und leichter in kochendem Alkohol, sowie in Aether löslich. Die Bildung desselben erfolgt durch Addition zweier Mol. Benzamid und eines Mol. Cuminaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser.

¹⁾ Strecker und Roth, Ann. Chem. Pharm. CLIV, 72.

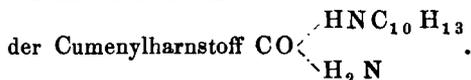
Die Verbindung enthielt $C_{24} H_{24} N_2 O_2$.

Berechnet C 77.42 pCt. H 6.45 pCt. N 7.52 pCt.

gefunden C 77.47 - H 6.59 - N 87.5 -

Zur Vervollständigung mehrfacher in letzter Zeit im hiesigen Universitätslaboratorium angestellter Untersuchungen über die Senföle veranlasste mich Hr. Prof. Hofmann, die Darstellung auch des Cumenylsenföls zu versuchen. Ich stellte mir zu dem Ende zuerst nach Kraut¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Cuminol den Cumenylalkohol dar, bei welcher Operation etwa 40—45 pCt. des Cuminols an Alkohol erhalten wurden. Durch Behandeln des Alkohols mittelst gasförmiger Salzsäure gelangte ich zu dem schon von Rossi²⁾ dargestellten Cumenylchlorid, durch dessen Einwirkung auf Ammoniak er die drei Amine erhielt.

Zur Darstellung des primärenamins wandte ich die Wurtz'sche Methode an. Das Cumenylchlorid wurde mit Silbercyanat im Ueberschuss in einer kleinen Retorte einige Minuten über freiem Feuer vorsichtig erhitzt und nach vollendeter Reaction das gebildete Cyanat sofort abdestillirt. Dasselbe bildet zuerst eine gelblich gefärbte klare Flüssigkeit, die sich jedoch, offenbar durch Bildung von Cyanurat, rasch trübt und nach und nach ein dickes Fluidum bildet. Bis jetzt gelang es mir noch nicht, den Körper zur Analyse rein darzustellen. Die Existenz des Cyanats liess sich jedoch leicht durch die Bildung des Harnstoffs beweisen. In der That gesteht das frisch abdestillirte Cyanat bei Berührung mit Ammoniak unter Wärmeentwicklung alsbald zu einer krystallinischen Masse. Diese wurde in kochendem Wasser gelöst. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine in prachtvollen kleinen Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 133° schmolz. Diese in kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht lösliche Materie ist



Berechnet C 68.75 pCt. H 8.33 pCt. N 14.75 pCt.

gefunden C 68.71 - H 8.78 - N 14.71 -

In ähnlicher Weise entsteht durch Behandlung des Cyanats mit Anilin



Derselbe ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol. Er wurde, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, in kleinen feinen Nadelchen erhalten, die bei 146° schmolzen.

¹⁾ Kraut, Ann. Chem. Pharm. XCII, 66.

²⁾ Rossi, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 141.

Berechnet C 76.12 pCt. H 7.46 pCt. N 10.44 pCt.
 gefunden C 75.91 - H 7.78 - N 10.79 -

Durch Destillation des Cumenylharnstoffs, wie auch des Cyanats mit Kali erhielt ich das Amin, welches mit Schwefelkohlenstoff unter starker Wärmeentwicklung zu einem Krystallbrei gestand. Aus alkoholischer Lösung wird dieser Körper, vermuthlich das cumenylsulfocarbonsaure Cumenylamin, in schönen Krystallen erhalten. Mit Quecksilberchlorid, nach der bekannten Hofmann'schen Reaction zum Sieden erhitzt, liefert diese Verbindung das Senföl, welches ich indess noch nicht näher untersucht habe.

Noch mag schliesslich erwähnt werden, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf Cuminol ein nur sehr schwer zu reinigender Körper entsteht, wahrscheinlich das von Cahour und von Sieveking¹⁾ gesuchte Hydrocuminamid. Ebenso wird durch Behandlung des Cuminols mit nascentem Wasserstoff ein Körper, der wohl das Hydrocuminoin sein dürfte, in sehr geringer Menge erhalten. Ich musste diese Untersuchungen des Semesterschlusses wegen vorläufig abbrechen, hoffe jedoch baldigst in der Lage zu sein, der Gesellschaft des Weiteren über diese Körper berichten zu können.

340. Paul J. Meyer: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Monochloressigsäure und einige ihrer Derivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXII;
 vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juli vom Verfasser.)

Mit einer Untersuchung über die Einwirkung des krystallisirten Toluidins auf Monochloressigsäure und ihre Derivate beschäftigt, habe ich auch einige Reactionen von Ammoniak und Anilin auf dieselbe ausgeführt, deren Resultate ich in Folgendem mittheile.

Als Ausgangsmaterial dienten dabei neben der Monochloressigsäure noch Monochloressigsäureäthyl- und -methyläther, Monochloracetamid, -anilid und -toluidid; der erstere wurde nach der gewöhnlichen Methode durch Einleiten von Salzsäuregas in die in vier- bis fünffachem Volum absoluten Alkohols gelöste Säure dargestellt, für den Methyläther ergab diese Methode nur ungenügende Resultate.

Monochloressigsäuremethyläther.

Um den Monochloressigsäuremethyläther $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOCH}_3$ zu erhalten, liess ich daher nach de Wilde's Angabe²⁾ dargestelltes

¹⁾ Sieveking, Ann. Chem. Pharm. CVI, 257.

²⁾ P. de Wilde, Ann. Chem. Pharm. CXXX, 372.