

**242. J. Plöschl: Ueber aromatische Hydroxy- und Amidosäuren.**

(Eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Vervollständigung der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über Alkylsubstituirte Glycolsäuren und Glycine habe ich weitere Versuche angestellt, über die ich mir im nachfolgenden kurz zu berichten erlaube.

Zunächst wiederholte ich die Darstellung der Cuminglycolsäure, welche bereits von Raab <sup>1)</sup> unter Aufwand von viel Zeit und Material aus Cuminol mit Blausäure und Salzsäure erhalten worden war.

Ich verfuhr in der folgenden Weise:

In mit Aether verdünntes Cuminol wurde die nöthige Menge Cyankalium in gepulvertem Zustande eingetragen und zu dieser durch Eiswasser gekühlten Mischung rauchende Salzsäure in der erforderlichen Menge allmählig und unter beständigem Umrühren zutropfen gelassen. Nach Beendigung dieser Operation wurde die ätherische Lösung des Cyanhydrins in eine Schale abgegossen und nach dem Verdunsten des Aethers das restirende Oel in rauchende Salzsäure eingetragen, worin es sich unter Erwärmung löste.

Nach 1—2 tägigem Stehen in gelinder Wärme ist der Flascheninhalt von ausgeschiedenem Salmiak und gebildeter Säure ganz fest; verdünnt man jetzt mit Wasser und destillirt mit Wasserdämpfen, so gehen mit diesen die allenfallsigen Verunreinigungen des angewandten Cuminols (Cuminsäure und Cymol) über, während die Cuminglycolsäure neben etwas Harz in der Retorte zurückbleibt und beim Erkalten sich in grosser Menge abscheidet. Zur Reinigung wird sie in kohlen-saurem Natron gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Durch Ausziehen mit kaltem Wasser bleibt das Harz fast vollständig zurück und kann die Säure durch Uebersättigen mit Salzsäure rein abge-schieden werden.

Die Ausbeute an Phenylpropylglycolsäure lässt nichts zu wünschen übrig. Den Schmelzpunkt derselben fand ich wie Raab bei 158° C. In Alkohol und Aether ist sie leicht, in Wasser schwieriger löslich. 1 Theil Säure löst sich in 530 Theilen Wasser von 21° C. Kochendes Wasser löst etwas mehr auf, lässt aber beim Erkalten wieder fast allen Säuregehalt fallen.

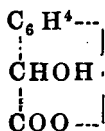
Die dieser Hydroxysäure entsprechende Amidosäure wurde aus dem Hydramid gewonnen. Blausäure wirkt auf das Cuminhydramid wie auf das Hydrobenzamid ein und liefert beim Zersetzen des Diimidodinitrils mit Salzsäure und Wasser zunächst wieder Cuminol und Amidonitril, das dann weiter in die Amidosäure übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1148.

Die Cuminamidoessigsäure schmilzt unter Zersetzung bei 197° C. Sie ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Aether und Alkohol lösen sie nicht. Die Säure verbindet sich mit einem Molekül Salzsäure und giebt auch ein krystallisirtes Kupfersalz.

Um aus dem Salicylaldehyd die Salicylglycolsäure zu erhalten, wurde im allgemeinen ebenso verfahren, wie beim Cuminol, nur ist es zweckmässig, um die Bildung brauner Schmierer zu vermeiden, die abgewogene Menge Cyankalium zuerst mit Aether zu übergiessen und dann den Salicylaldehyd zuzusetzen. Zu dieser gut gekühlten Mischung wird nun die entsprechende Menge rauchender Salzsäure allmählig zufließen gelassen. Giesst man nach Beendigung dieser Operation, die ätherische Lösung ab, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein wenig gefärbtes Oel, welches nur schwach nach Salicylaldehyd riecht und in concentrirter Salzsäure sich vollständig mit rother Farbe löst. Nach eintägigem Stehen ist viel Salmiak abgeschieden. Verdünnt man mit Wasser, so scheidet sich ein braunes Harz ab, das durch Filtration von der noch rothgefärbten Lösung getrennt wird. Zieht man das Filtrat mit Aether aus, so nimmt dieser neben etwas Harz hauptsächlich die gebildete Säure auf, welche selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure ein Syrup blieb. Neuerdings mit Wasser aufgenommen und mit Thierkohle geschüttelt, erhält man eine stark saure, nur schwachgelb gefärbte Lösung, die, mit Calcium- und Zinkcarbonat gesättigt, leicht lösliche, krystallisirte Salze der Salicylglycolsäure liefert.

Hat man die ursprüngliche wässrige Lösung der Säure nicht vollständig mit Aether erschöpft, so scheidet sich beim Eindampfen derselben neben Salmiak ein braunes Oel ab, das beim Eintrocknen zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Die Analyse sowohl als sein sonstiges Verhalten charakterisiren diesen Körper als das innere Anhydrid der Salicylglycolsäure:



Eine ausführliche Mittheilung werde ich später an einer anderen Stelle folgen lassen.

Ich bin eben noch beschäftigt, die der Orthohydroxyphenylglyoxylsäure entsprechende Amidosäure darzustellen und genauer zu studiren. Auch die mit Furfurol und Furfuramid angestellten Versuche sollen seinerzeit besprochen werden.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, den 3. Juni 1881.